PERSISTENCE AND DEGRADATION OF DIFLUBENZURON IN CONIFER FOLIAGE, FOREST LITTER AND SOIL, FOLLOWING SIMULATED AERIAL APPLICATION

INFORMATION REPORT FPM-X-74

K.M.S. SUNDARAM

GOVERNMENT OF CANADA
FOREST PEST MANAGEMENT INSTITUTE
CANADIAN FORESTRY SERVICE
1219 QUEEN STREET EAST, P.O. BOX 490
SAULT STE. MARIE, ONTARIO
P6A 5M7

1986

© Minister of Supply and Services Canada, 1986

Catalogue No. Fo46-16/74E

ISSN: 0704-772X

ISBN: 0-662-14876-2

Additional copies of this publication are available from:

Liaison and Information Services
Forest Pest Management Institute
Canadian Forestry Service
Department of the Environment
P.O. Box 490
Sault Ste. Marie, Ontario
Canada, P6A 5M7

Cette publication est aussi disponible en français sous le titre *Persistance et dégradation du diflubenzuron dans le feuillage des conifères, la litière et le sol forestiers, après simulation d'un traitement du haut des airs.*

TABLE OF CONTENTS

	Page
ABSTRACT	(i)
RÉSUMÉ	(i)
INTRODUCTION	1
MATERIALS AND METHODS	1
Experimental design	1
Spray solutions	2
Sampling units and deposit collection	2
Spray application	2
Sampling	6
Analytical procedures	6
Foliage	6
Soil and litter	7
Moisture and pH determinations	7
Glass plate rinses from collection units	7
Kromekote cards	7
Gas-liquid chromatographic analysis	8
Recovery levels and detection limits	8
RESULTS AND DISCUSSION	12
Spray deposits and droplet size spectra	12
Residues in terrestrial components	12
Residues in foliage	12
Residues in forest litter	13
Residues in forest soil	13
CONCLUSIONS	16
ACKNOWLEDGEMENTS	17
REFERENCES	17

ABSTRACT

Persistence and degradation of diflubenzuron [1-(4-chlorophenyl)-3-(2,6-difluorobenzoyl) urea] in spruce foliage, forest litter and soil were studied under forestry conditions applying the chemical as a simulated aerial spray in acetone (DAc) and in fuel oil:Arotex 3470 mixture (DFAr), each at 90 g AI (active ingredient) in 18 L/ha. The residues of diflubenzuron in the substrates were determined by gas-liquid chromatography, after derivatization as its dimethyl analog. The highest concentrations of the chemical in foliage, litter and soil were 30.6, 4.60 and 3.20 µg/g (fresh weight), detected at 1 h after application of the DFAr formulation. The corresponding concentrations in the three substrates were comparatively low for the DAc formulation. With both formulations, residues found in the substrates correlated well with the droplet density and deposit levels observed on the Kromekote® card and glass plate units placed at ground level. In soil and litter, the residues decreased more rapidly with time than those in foliage. The half-lives (in days) for the chemical in foliage, litter and soil (fresh weight) for the DAc formulation were respectively 9.30, 8.36 and 7.49; and for the DFAr formulation, 12.8, 7.34 and 6.52. Forty-five days after application, the residue levels in foliage were 3.9 and 0.80 µg/g respectively for DFAr and DFAc formulations. The soil and litter samples did not contain detectable levels of the chemical.

RÉSUMÉ

La persistance et la dégradation du diflubenzuron [(chloro-4 phényl)-1 (difluoro-2, 6 benzoyl)-3urée] dans le feuillage de l'épinette ainsi que dans la litière et le sol forestiers ont été étudiées dans des conditions réelles, après application de l'antiparasitaire simulant un traitement aérien, à la concentration de 90 g de matière active à raison de L/ha dans l'acétone (DAc) et dans un mélange de fuel et d'Arotex® 3470 (DFAr). Les résidus ont été déterminés par chromatographie en phase gazeuse, après synthèse d'un dérivé diméthylique. Les plus fortes concentrations dans le feuillage, la litière et le sol étaient de 30,6, de 4,60 et de 3,20 µg/g (de poids frais), et elles ont été décelées 1 h après l'application de la préparation DFAr. Dans le cas de la préparation DAc, les concentrations correspondantes étaient relativement faibles. Dans les deux cas, les résidus retrouvés dans les substrats étaient bien corrélés à la densité des gouttelettes et aux dépôts observés sur des surfaces de verre et de cartes Kromekote® disposées au niveau du sol. Dans le sol et la litière, la concentration des résidus a diminué plus rapidement que dans le feuillage. La période de persistance de la préparation DAc dans le feuillage, la litière et le sol (en poids frais) était respectivement de 9,30, de 8,36 et de 7,49j; celle de la préparation DFAr, de 12,8;7,34 et 6,52 jours, respectivement. 45 jours après le traitement, les résidus des préparations DFAr et DFAc étaient respectivement de 3,9 et de 0,80 µg/g. Les échantillons de sol et de litière ne contenaient aucune quantité décelable de la substance.

INTRODUCTION

Diflubenzuron [1-(4-chlorophenyl)-3-(2,6-difluorobenzoyl) urea], a novel insecticidal compound, was first discovered by Duphar B.V. in Holland, and was introduced commercially in 1976 under the trade name Dimilin (Rabenort et al. 1978). It is a stomach poison and acts *in vivo* by interfering with the deposition of chitin, one of the main components of the insect cuticle, thus inhibiting the moulting process and causing death (Mulder and Gijswijt 1973; Post et al. 1974; Verloop and Ferrell 1977; Deul et al. 1978).

As an insecticide, the chemical has been shown to have many desirable properties, such as low toxicity to mammals, birds, fish, and bees (Hartley and Kidd 1983; Worthing and Walker 1983), short environmental persistence, little impact on non-target species, except some aquatic arthropods (Apperson et al. 1978), and good storage and thermal stabilities (Duphar 1985). Recent studies at this institute [Forest Pest Management Institute (FPMI), Canadian Forestry Service] and elsewhere, have shown that diflubenzuron is effective against a number of leaf-feeding forest pests such as gypsy moth, *Lymantria dispar* (L.) (Granett and Dunbar 1975), Douglas-fir tussock moth, *Orgyia pseudotsugata* (McD.) (Hard et al. 1978), forest tent caterpillar, *Malacosoma disstria* (Hbn.) (Retnakaran et al. 1979), pine sawfly, *Diprion similis* (Htg.) (Fogal 1977) and oak leaf shredder, *Croesia semipurpurana* (Kft) (Retnakaran and Grant 1985). Retnakaran et al. (1985) reviewed the importance of this class of chemicals in insect control programs. Efficacy on hemlock looper, *Lambdina fiscellaria* (Guen), has recently been demonstrated (Raske et al. 1986). Because of these many favourable properties, the chemical is currently undergoing field trials in eastern Canada as a candidate material for large scale control programs of forest insects against which it is reported to be effective.

Prior to marketing the chemical for broadcast application to control forest pests in Canada, it must be field-tested and assessed for its environmental safety, persistence and fate under Canadian conditions. The data generated should meet the requirements of the Pest Control Products Act, which is a federal regulatory law that ensures the safe use of pesticides and is administered by Agriculture Canada. Development of such a data base is not only essential for registering the chemical for forestry use, but is also required in addressing provincial and public concerns relating to the use of such pest management tools.

Persistence and fate of diflubenzuron in agricultural crops, pasture, soils, water and animals have been reported in literature (Metcalf et al. 1975; Schaefer and Dupras Jr. 1976; Bull and Ivie 1978; Mansager et al. 1979; Maas et al. 1980; Mian and Mulla 1982; Nimmo et al. 1984; Duphar 1985). However, no such data are available for diflubenzuron in conifer foliage, forest litter and soil samples. The present study was undertaken specifically to elucidate the behavior and fate of the chemical in these three substrates using a simulated aerial spray application technique developed by Hopewell (1974). The use of this technique has already provided quantitative and definite information on the persistence and fate of currently used forestry insecticides, viz., aminocarb (4-dimethylamino-m-tolyl methylcarbamate) (Sundaram and Sundaram 1981), and fenitrothion (O,O-dimethyl O-4-nitro-m-tolyl phosphorothioate) (Sundaram and Sundaram 1982).

MATERIALS AND METHODS

Experimental design

The study was carried out on a privately owned tree farm (8 ha. near Shawville, Quebec (76°30'W; 45°36'N) about 60 km northwest of Ottawa, Ont. during the months

of May and June, 1976. The area contained white spruce trees [*Picea glauca* (Moench) Voss] of uneven height, ranging from 2 to 7 m, planted at intervals during the past 30 years. The forest floor was flat and covered with grass and moss patches.

In the test area, measuring approximately 500 m^2, nine spruce trees, including one control, of nearly uniform size and shape (2.3 to 2.7 m in height and 8.5 to 9.5 cm d.b.h.) and with abundant foliage were selected, tagged with colored plastic ribbon and numbered D_1 to D_9. Trees D_1 to D_4 were sprayed, each separately with a solution of diflubenzuron in acetone (DAc) and similarly, trees D_5 to D_8 were sprayed with the insecticide solution in fuel oil no. 2 and Arotex® 3470 mixture (DFAr) (Table 1). The tree D_9 served as the untreated control. The ground vegetation under each tree was removed, and the area around each test tree was cleared by trimming interfering foliage from adjacent trees.

In open areas of the test site, litter and soil plots, each measuring about 5 m^2, were established and flagged. All small objects such as fallen branches, twigs and small stones were cleared from the litter plot. The overlying litter, moss and the organic detritus were removed from the soil plot to a depth of about 10 cm (primarily histisol) to fully expose the underlying soil layer to the spray droplets. Small objects such as fallen branches, twigs, roots, stones, etc., were also removed from it. Similar plots a few meters away served as untreated check plots.

Spray solutions

The ingredients used in the two spray solutions, the amounts present in each, and the names of the suppliers are given in Table 1. The spray formulations were made in amber-colored volumetric flasks a few hours prior to application and stored in the dark.

Sampling units and deposit collection

For spray deposit collection, the conventional Kromekote card (supplier, Kruger Paper Co., Montreal, Que.) - glass [illegible] units (collection units) (Randall [illegible] card, 10 x 10 cm; and the two gl[illegible] each 5.0 x 7.5 cm), mounted o[illegible] sheets fastened together, were used. The number of collection units used per plot (4 units/tree and 4 units/litter or soil plot) is given in Table 2. The collection units were placed on the ground equally spaced around each tree and away from the overhanging foliage (Figure 1). Four collection units were also placed in the centre of each quadrant in soil and litter plots. They were placed about 10 min prior to spray application and removed 20 min postspray.

Spray application

The spray solutions were applied u[illegible] the technique and device developed by [illegible] well (1974) for producing simul[illegible] spray droplets that are observe[illegible] applications, i.e., droplets of NMD and VMD of about 80 and 160 µm respectively (Sundaram and Sundaram 1982). A portable shelter (heavy-duty polyethylene sheet fixed on wooden frames) enclosing an area of 2.1 x 2.1 m, and a height of 3.0 m (Figure 1) was placed around each tree during application. Prior to treatment, 8.0 mL of the spray mix was taken into the syringe of the droplet producing device (Figure 2). The device was fixed to the end of a 2.2 m horizontal arm on a 2.5 m vertical shaft. The operator raised the unit over the tree in the shelter and switched on the spinning disc and the speed motor. Power to the spinning disc and the feed mechanism was supplied from a variable voltage source (2 to 6 V). The unit was moved systematically over the enclosure during an emission period of 2.5 min, in order to allow a uniform emission over the entire enclosed area. In each treatment, 8.0 mL of the spray solution was emitted over the 4.4[illegible] m^2, giving dosage and applica-

Table 1. Percentage composition of ingredients used in spray formulations

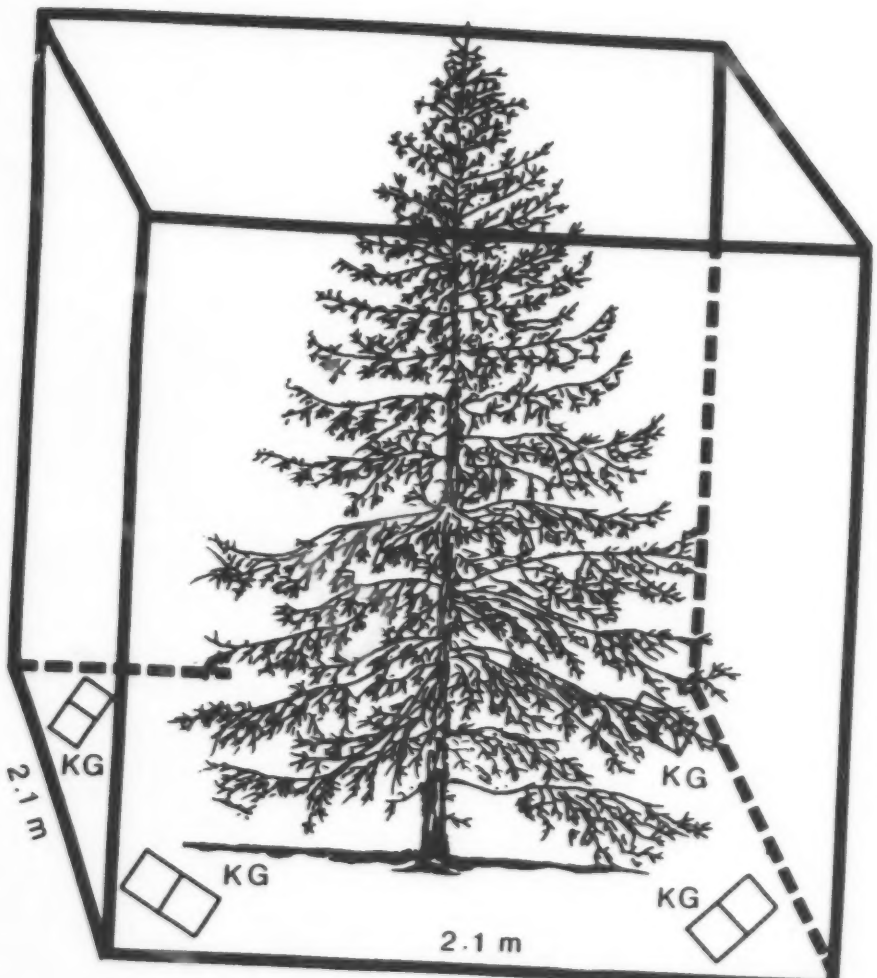
Formulation abbreviation	Percentage composition		Volume applied per 4.41 sq. m[a]	Dosage and application rates
DAc	Diflubenzuron (tech)[b]	0.5 g	8.0 mL	90 g AI in 18 L/ha
	Acetone	98.7 mL		
	Automate Red B (tracer dye)[c]	1.0 mL		
		100.0 mL		
DFAr	Diflubenzuron (tech	0.5 g	8.0 mL	90 g AI in 18 L/ha
	Fuel oil No. 2[d]	18.8 mL		
	Arotex 3470[d]	80.0 mL		
	Automate Red B	1.0 mL		
		100.0 mL		

[a] The area covered by the portable spray enclosure.
[b] Technical material was supplied by Thompson-Hayward Chemical Co., Kansas City, Kansas, USA.
[c] Supplied by Morton Williams Ltd., Ajax, Ontario, as a 20% solution in ethanol.
[d] Supplied by Texaco Oil Co., Toronto, Ontario.

Table 2. Droplet characteristics and deposit levels of diflubenzuron formulations on Kromekote® card glass plate units at ground level, following single tree application at 90 g A.I. in 18.0 L/ha

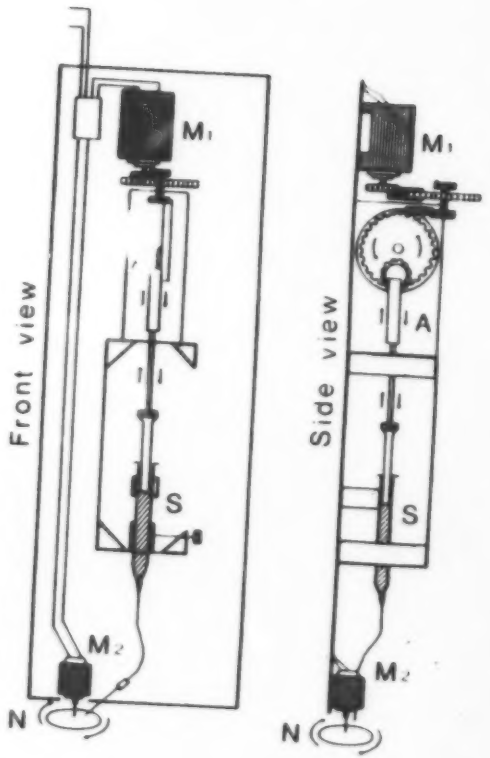
	DAc			DFAr		
Parameters	Tree plot	Litter plot	Soil plot	Tree plot	Litter plot	
Sampling units	16	4	4	16	4	
Droplet density (droplets/cm^2)	45 ± 8	55 ± 9	58 ± 6	60 ± 11	75 ± 8	71 ± 6
Droplet size range (µm)	15 - 135	15 - 145	15 - 145	17 - 147	17 - 189	17 - 174
NMD (µm)	48 ± 10	58 ± 9	61 ± 5	61 ± 8	81 ± 7	76 ± 5
VMD (µm)	105 ± 8	115 ± 11	112 ± 5	122 ± 6	156 ± 1[illegible]	141 ± 9
Deposit on glass plate (g A.I./ha)	32.8	39.0	45.3	57.6	68.4	64.8
Percent of A.I. deposited*	36	43	50	64	76	72

* Determined by GLC analysis.



KG : Kromekote® Card / Glass Plate Units

FIGURE 1. POLYETHYLENE ENCLOSURE (2.1 m x 2.1 m)



A Moving axle
M1 Pump motor
M2 Nozzle motor
N Spinning disc nozzle
S Syringe with spray mix

FIGURE 2. SPRAY APPLICATION EQUIPMENT

tion rates of 90 g A.I. (active ingredient) in 18 L/ha (Table 1).

Spray application was carried out during the 2nd week of May, before the new shoots had begun to open and while they were still covered with bud caps. During the application, the average temperature, relative humidity (RH), wind speed and cloud cover were respectively 21°C, 81%, 2 km/h and 3/10. There was no precipitation. Detailed monitoring of the weather conditions which existed during the 45 d postspray sampling period, was not possible, although the amount of precipitation and the days on which it occurred, were both recorded. Appreciable precipitation occurred on 3, 5, 7, 10, 13, 19 and 45 day post-treatment, prior to sampling.

Sampling

Samples of foliage, litter and soil were taken at 1.0 h prior to treatment (prespray), and 0 (1 h post-treatment), 1, 3, 5, 7, 10, 13, 16, 19, 22, 25, 30, 35, 40 and 45 days after treatment. Foliar samples were collected from each quadrant of the tree crown at midcrown level (7-cm branch tips excluding the new growth and buds). Samples from D_1 to D_4 trees were pooled, and those from D_5 to D_8 were pooled to provide 16 branch tips per sample per spray solution. All sixteen branch tips corresponding to the same spray solution were cut into small pieces, mixed well, put into labelled plastic bags, stored in coolers containing dry ice, and brought to the residue laboratory in Ottawa where they were stored at -20°C until analysis.

Litter and soil samples were taken randomly from the top 1 cm layer as 5.0 cm diameter cores (10 cores per sample) using an auger. The sampling and pooling procedures and the time intervals of sampling were the same as for the foliage samples. Each composite sample corresponding to a specific spray solution was wrapped in aluminum foil and processed as described for foliage.

The deposits on the glass plates collection units were removed by each with 3 x 5 ml of pesticide grade ethyl acetate. The eluates were stored in tight sealed amber-coloured bottles, transported to the laboratory in coolers packed with dry ice and stored at -20°C until analysis. The Kromekote cards were stored in the dark in slotted wooden boxes until evaluation of the size spectra of the impact droplets.

Analytical procedures

Residues of diflubenzuron in foliage, litter and soil samples were analyzed following extraction and necessary column cleanup by electron capture gas chromatography (EC-GLC) after converting the insecticide to its N,N'-dimethyl analog. methylation was accomplished in DMSO sodium hydride and methyl iodide. method used was already published elsewhere (Lawrence and Sundaram 1976). Therefore, only a brief outline is given below.

Foliage

Ten gram aliquots of Hobart-chopped foliage in triplicate were homogenized twice in a Sorvall blender for 5 min at speed 6 with 100 mL acetonitrile as extractant each time. Each homogenate was filtered under suction using "S and S Sharkskin" filter paper. After being washed twice with portions of the extractant, the fil was discarded. The extract wa through a column of 50 g Na_2SO_4 and con trated to 60 mL under a vacuum. An aliquot was partitioned twice with 20 mL of hexane. The hexane layers were discarded and the polar acetonitrile layer was flash evapor-

at 30°C to dryness. The residue was [illegible] in four 1 mL portions of acetone: hexane 1:4 mixture for adsorption column chromatography.

For column cleanup, a glass column (35 cm x 14 mm i.d.) was packed from bottom to top in sequence with a silanized glass wool plug, 5 g Na_2SO_4, 10 g of partly deactivated Florisil (5.5% water) and 5 g Na_2SO_4. The column was prewashed with 75 mL of dry petroleum ether. The concentrated crude extract was transferred quantitatively to the column and eluted in succession with 45 mL hexane, 30 mL acetone-hexane (1 + 9) and 10 ml acetone-hexane (1 + 4). The eluates were discarded. Finally, the adsorbed diflubenzuron was eluted with 50 mL of acetone-hexane (1 + 4) mixture. The eluate was flash evaporated at 30°C to a small volume and the content was transferred quantitatively to a stoppered test tube and evaporated to dryness under nitrogen. The residue was mixed with 0.5 mL of DMSO, followed by 0.3 mL of CH_3I and about 20 mg of NaH. The tube was stoppered and shaken gently for about 15 min in a mechanical shaker for the methylation reaction to complete. The mixture was treated gradually while shaking with 3 mL of hexane followed by 1 mL of distilled water in drops to destroy the excess NaH, indicated by the cessation of effervescence. The resulting liquid mixture was shaken vigorously with 9 mL of distilled water and centrifuged to separate the layers. The hexane phase was transferred quantitatively to a stoppered tube using a Pasteur pipet and washed further with 3 x 5 mL of distilled water to remove the electron capturing impurities. The hexane layer was passed through a narrow column of Na_2SO_4 to remove the moisture and the column was rinsed with 2 mL of hexane. The combined hexane was evaporated to dryness in a current of dry N_2 and the residue was volumetrically adjusted with hexane for EC-GLC analysis.

Soil and litter

The soil and litter samples were passed successively first through a 1.25 cm mesh screen to remove stones and debris, and then through a 4 mm mesh sieve. The sieved samples were mixed thoroughly and chopped in a Hobart food processor. Three 10 g aliquots in each sample were used in the extraction, column cleanup, derivatization and analysis, using the procedure as described under foliage.

Moisture and pH determinations

Two 10 g quantities each of foliage, soil and litter sample were used to measure moisture (AOAC 1955) (drying at 105°C in a thermostatic oven to constant weight) content. The pH of the soil and litter was determined by using the method of Atkinson et al. (1958). The values were 5.9 for the litter and 6.1 for the soil samples respectively.

Glass plate rinses from collection units

The ethyl acetate rinses, after passing through Na_2SO_4, were flash evaporated to dryness, the residues were derivatized and quantified as discussed under foliage.

Kromekote cards

The cards were read using a micro-opaque card reader (National Cash Register Company, West Salem, Wisconsin, U.S.A.) and the stains were recorded. They were grouped according to size. These stain diameters were converted into their corresponding droplet diameters by using the spread factor values for the spray solutions (Rayner and Haliburton 1955). From these data, the number and volume median diameters (NMD and

VMD respectively), maximum and minimum diameters (D_{max} and D_{min} respectively), and droplet densities (droplets/cm^2) were calculated (Haliburton et al. 1975).

Gas-liquid chromatographic analysis

The residues of diflubenzuron present in the samples were analyzed by using a Hewlett-Packard HP-5750 gas chromatograph fitted with a Ni-63 E.C. detector. The operating parameters were as follows:

Column: 2 m x 6 mm o.d. Pyrex glass packed with 3% OV-210 coated on 80-100 mesh chromosorb W (HP).

Temp. (°C): injection port 250
column 235
detector 250

Gas flow: carrier gas (Ar + CH_4; 95 + 5) 60 mL/min

Instrument settings: 6 x atten., 1 x 10^{-10} A 1 mV recorder (Linear Instruments)

Retention time (R.T.): 2.8 min

The GLC was standardized on the same day as the samples were analyzed by injecting aliquots of freshly prepared dimethyl derivatives of diflubenzuron (analytical grade of 99.4% purity, supplied by Thompson-Hayward Chem. Co., P.O. Box 2383, Kansas City, KN 66110, USA), measuring the peak heights and preparing the calibration curve by plotting peak heights *versus* concentration. The calibration was checked intermittently. Quantitative results of the extracted and derivatized samples were obtained by measuring each of the peak heights after injection (2 to 5 L), under the same operating conditions and reading the concentrations from the calibration curve.

Recovery levels and detection limits

For recovery, the prespray samples of foliage, litter and soil were fortified with diflubenzuron separately in triplicate at 1.0, 0.7, 0.4, 0.1 and 0.05 ppm levels, extracted, derivatized and analyzed according to the above-described method. recoveries for foliage, soil and litter the first four fortification levels were average 85 ± 6%. At 0.05 ppm level, the recoveries were not satisfactory due to interference from coextracted impurities.

The analytical limit of detection for the insecticide was 0.1 µg/mL of the final extract for injection. This in turn was equivalent to 0.1 µg/g of the substrate fresh weight basis.

The values recorded in this report (Tables 3 to 5) are the mean of three replicate measurements for each sample. The average error, $\Sigma[x_1 - \bar{x}]/n$ ($n = 3$), in them was less than 10%. Values reported here have not been corrected for recoveries.

None of the pre-spray and check samples (spruce foliage, forest soil and litter) contained any detectable levels of diflubenzuron.

All solvents used were pesticide or distilled in glass. The petroleum and hexane were dried by using the Dean-Stark apparatus. Anhydrous Na_2SO_4 was heated overnight at 260°C prior to use. Sodium hydride (50% oil dispersion) and Florisil were supplied by Fisher. Laboratory sources of contamination were monitored by conducting periodic blank checks. Contamination of apparatus, glassware, etc. was found to be negligible during the period of the study.

Table 3. Concentrations of Diflubenzuron (µg/g) in spruce foliage, following simulated aerial application at 90 g A.I. in 18 L/ha

Time after application (days)	DAc		DFAr	
	Fresh wt.	Oven-dry wt.[a]	Fresh wt.	Oven-dry wt.
0	23.8 (100)[b]	32.1 (100)	30.6 (100)	41.3 (100)
1	20.9 (87.9)	28.2 (87.9)	26.9 (87.9)	36.3 (87.9)
3	18.8 (79.1)	24.4 (76.0)	23.2 (75.8)	30.1 (72.9)
5	15.6 (65.5)	20.1 (62.6)	20.7 (67.6)	26.7 (64.6)
7	13.6 (57.4)	17.2 (53.6)	18.8 (61.4)	23.7 (57.4)
10	10.6 (44.7)	14.0 (43.6)	16.4 (53.6)	21.6 (52.3)
13	9.5 (39.8)	12.7 (39.6)	14.1 (46.1)	18.9 (45.8)
16	7.7 (32.5)	9.8 (30.5)	12.3 (40.2)	15.6 (37.8)
19	6.2 (26.0)	7.8 (24.3)	10.4 (34.0)	13.1 (31.7)
22	4.7 (19.9)	5.8 (18.1)	8.5 (27.8)	10.4 (25.2)
25	4.0 (16.7)	4.8 (15.0)	7.6 (24.8)	9.2 (22.3)
30	3.0 (12.4)	4.0 (12.5)	6.2 (20.3)	8.4 (20.3)
35	2.4 (9.9)	3.1 (9.7)	5.4 (17.6)	7.1 (17.2)
40	1.5 (6.4)	2.0 (6.2)	4.7 (15.4)	6.2 (15.0)
45	0.8 (3.2)	1.0 (3.1)	3.9 (12.7)	5.2 (12.6)

[a] Average moisture content of foliage = 30% (range = 21 - 39%).
[b] Values in parentheses represent residue levels in percentage.

Table 4. Concentrations of Diflubenzuron (µg/g) in forest litter, following simulated aerial application at 90 g A.I. in 18 L/ha

Time after application (days)	DAc		DFAr	
	Fresh wt.	Oven-dry wt.[a]	Fresh wt.	Oven-dry wt.
0	3.08 (100)[b]	3.62 (100)	4.60 (100)	5.38 (100)
1	2.67 (86.2)	3.25 (89.9)	3.78 (82.2)	4.62 (85.8)
3	2.23 (72.2)	2.67 (73.7)	3.15 (68.5)	3.77 (70.0)
5	1.70 (54.9)	2.17 (59.9)	2.47 (53.6)	3.15 (58.5)
7	1.37 (44.4)	1.82 (50.2)	1.85 (40.2)	2.45 (45.5)
10	1.18 (38.1)	1.33 (36.9)	1.63 (35.5)	1.85 (34.4)
13	0.88 (28.6)	1.10 (30.4)	0.88 (19.2)	1.10 (20.4)
16	0.78 (25.2)	0.97 (26.7)	0.77 (16.7)	0.95 (17.6)
19	0.73 (23.9)	0.80 (22.1)	0.62 (13.4)	0.67 (12.4)
22	0.60 (19.6)	0.67 (18.4)	0.50 (10.9)	0.55 (10.2)
25	0.43 (14.0)	0.50 (13.8)	0.43 (9.4)	0.50 (9.3)
30	0.23 (7.4)	0.25 (6.9)	0.33 (7.2)	0.37 (6.8)
35	0.13 (4.4)	0.17 (4.6)	0.23 (5.1)	0.28 (5.3)
40	0.10 (3.5)	0.13 (3.7)	0.13 (2.9)	0.17 (3.1)
45	N.D.[c]	N.D.	0.10 (2.2)	0.13 (2.5)

[a] Average moisture content of litter = 20% (range = 8 - 33%).
[b] Values in parentheses represent residue levels in percentage.
[c] N.D. Not detected (detection limit 0.1 µg/g on fresh weight basis).

Table 5. Concentrations of Diflubenzuron (ug/g) in forest soil samples, following simulated aerial application at 90 g AI. in 18 L/ha

Time after application (days)	DAc		DFAr	
	Fresh wt.	Oven-dry wt.[a]	Fresh wt.	Oven-dry wt.
0	1.87 (100)[b]	2.70 (100)	3.20 (100)	4.62 (100)
1	1.48 (79.5)	2.17 (80.2)	2.68 (83.9)	3.90 (84.5)
3	1.15 (61.6)	1.75 (64.8)	2.28 (71.4)	3.48 (75.5)
5	0.78 (42.0)	1.25 (46.3)	1.80 (56.3)	2.87 (62.1)
7	0.60 (32.1)	0.90 (33.3)	1.38 (43.2)	2.10 (45.5)
10	0.55 (39.5)	0.75 (27.8)	1.12 (34.9)	1.52 (32.9)
13	0.45 (24.1)	0.67 (24.7)	0.72 (22.4)	1.07 (23.1)
16	0.43 (23.2)	0.55 (20.4)	0.48 (15.1)	0.62 (13.4)
19	0.28 (15.2)	0.42 (15.4)	0.30 (9.4)	0.43 (9.4)
22	0.18 (9.8)	0.25 (9.3)	0.18 (5.7)	0.25 (5.4)
25	0.13 (7.1)	0.17 (6.2)	0.13 (4.2)	0.17 (3.6)
30	0.10 (5.4)	0.13 (4.9)	0.10 (3.1)	0.13 (2.9)
35	N.D.[c]	N.D.	N.D.	N.D.
40	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
45	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

[a] Average moisture content of soil = 41% (range = 25 - 59%).
[b] Values in parentheses represent residue levels in percentage.
[c] N.D. - Not detected (detection limit = 0.1 µg/g fresh wt.)

RESULTS AND DISCUSSION

Spray deposits and droplet size spectra

Table 2 gives the spray deposit levels and droplet characteristics of the two spray solutions of diflubenzuron. It is apparent from the data that droplet characteristics (droplet density, NMD and VMD) varied according to the type of formulation used. The high-volatility spray solution (based on acetone) gave an average low droplet density (53 droplets/cm^2), NMD (56 µm) and VMD (111 µm) compared to the formulation based on the low-volatility fuel oil:Arotex mixture. The average droplet parameters of the latter were: droplet density 69, NMD 73 µm and VMD 140 µm. This is because of the lower evaporation of the droplets in flight, resulting in larger droplets on the sampling units at the ground level. Since these larger droplets have a higher impaction efficiency on the flat sampling units, more droplets/cm^2 were observed on the sampling cards. Correspondingly, the average deposit on glass plates and the percentage of A.I. deposited were higher (63.6 g A.I./ha, 71%) for the DFAr formulation as compared to the DAc formulation (39.0 g A.I./ha, 43%). It is understandable that relatively lower deposit levels, observed in the tree plots (32.8 and 57.6 g A.I./ha) with both formulations, compared to those observed in the soil plot (45.3 and 64.8 g A.I./ha) and in the litter plot (39.0 and 68.4 g A.I./ha) were due to the filtration of the spray droplets by the tree canopy, in spite of the efforts taken to place the collection units away from the overhanging foliage. This indicates that the droplet deposition process was predominantly by inertial impaction rather than by gravitational sedimentation, which is valid for the fine droplet spectra obtained in the present study.

Residues of diflubenzuron in terrestrial components

The residue levels of diflubenzuron found in spruce foliage, litter and forest soil are given respectively in Tables 3, 4 and 5. The values are expressed in terms of 'µg/g (ppm) fresh weight' (as sampled) for the ecological interpretation, and 'oven-dry weight' for more standardi[zed] parison of residues among the s[tudies] studied with time. The concentration on the fresh weight basis is used in the following discussion.

Residues in spruce foliage

The initial concentrations (µg/g) of the insecticide in spruce foliage were respectively 23.8 and 30.6 for the two formulations, DAc and DFAr. The increased foliar concentration observed for the DFAr is in agreement with the higher droplet density and deposit levels found on the Kromekote card/glass plate units (Table 2), confirming the earlier observations (Sundaram and Sundaram 1982) that formulations based on low-volatility diluent oils enhanced deposition.

The percent residue levels that remained in the foliage (Table 3) sho[wed] the chemical was lost rapidly dur[ing] early stages (Figure 3). There was litt[le] difference in the ratio of the amount lost between the two formulations. From day 7 on the decrease was slow and gradual for both the formulations. However, on a comparative basis, the rate of decrease was lower for the DFAr formulation than for the DAc formulation ($T_{\frac{1}{2}}$ for DFAr = 9.3 d, as opposed to the $T_{\frac{1}{2}}$ of DAc = 12.8 d) (Table 6 and Figure 3). The residue levels obser[ved] the 45th day of the experiment (0.8 DAc *versus* 3.9 µg/g for DFAr) also co[n]firm this observation. Measurable residue level[s] found on the 45th day indicate that the chemical has a tendency to persist [in] fer needles. Residues of this compo[und] also found to persist for an apprecia[ble] period of time in aquatic plants (Booth and Ferrell 1977), in grasses (Schaefer and Dupras 1977) and cotton foliage (Bull and Ivie 1978; Mansager et al. 1979).

The dissipation of diflubenzuron in the foliage, litter and soil samples followed an exponential decay pattern, according to equations (1) to (5):

$$Y = A + B\, e^{-Ct} \qquad (1)$$

$$\log (Y - A) = \log B - (C/2.303)\, t \qquad (2)$$

$$Y = A + B \quad (\text{when } t = 0) \qquad (3)$$

$$Y = A \quad (\text{when } t = \infty) \qquad (4)$$

Non-linear regression analysis of the data in Tables 3, 4 and 5, yielded the numerical values for the three constants A, B and C (Table 6) for the two formulations. The half-lives ($T_{\frac{1}{2}}$, the time required for 50% of the decayed amount 'B' to reach half of its initial value) of the exponential decay were calculated from the equation (5):

$$T_{\frac{1}{2}} = (2.303 \log 2)/C \qquad (5)$$

In the above equations, constant 'A' represents the percent of residual concentrations of the A.I. that remained undecayed for an extended period of time; 'B' represents the percent of A.I. concentrations decayed; and 'C', the rate constant of the dissipation process. The rate constant 'C' represents the rapidity with which the residues were lost from the foliage, i.e., the greater the value of 'C', the faster the decay. The data indicate that there was a faster rate of loss of A.I. when DAc was sprayed (Table 6) than when DFAr was sprayed. This is in fact clearly reflected in the $T_{\frac{1}{2}}$ values, indicating the role of the additives in the rate of dissipation of the A.I. from conifer needles.

The rapid loss of the chemical during the initial stages of the postspray period was probably due to various physical factors (climatic parameters such as light, humidity, temperature, rain, and wind conditions) rather than to metabolic factors, as observed in other forestry insecticides (fenitrothion) (Sundaram 1984). Under field conditions, the combined action of all the weather factors would have played major roles in the dissipation of the diflubenzuron surface deposits. The residues may have been gradually absorbed by the polar lipophilic terpenoids of the foliage, and degraded at a slower rate (Figure 3), through chemical, biological and/or physical means as observed for aminocarb insecticide (Sundaram and Szeto 1984).

Residues in forest litter

Residues of diflubenzuron present in forest litter following application of the two formulations are given in Table 4. The maximum levels (fresh wt.) ranged from 3.08 µg/g for DAc to 4.6 µg/g for DFAr. These values correlated well with the deposits at the ground level (Table 2). The dissipation of the chemical was rapid and more than 50% of the initial concentration was lost from both sample types within 7 d. Beyond the 7 d interval, the dissipation was slow and curvilinear (Figure 3) and the residues persisted in detectable amounts up to 45 d (DFAr), probably due to adsorption onto the lipophilic matrix. However, calculations showed that the chemical will be lost in about 65 d post-treatment. It is apparent from the degradation pattern (Figure 3) that the chemical does not have any long-term persistence in the litter matrix.

The half-life of the chemical in litter (Table 6) obtained from the regression equations, shows a slightly higher value for the DAc formulation (8.36 d for fresh wt.) compared to the half-life of the DFAr formulation (7.34 d for fresh wt.). However, the two values are not significantly different.

Residues in forest soil

Concentrations of diflubenzuron in forest soil at various time intervals after application are given in Table 5. The initial residue levels (as sampled) of

Table 6. Decay characteristics of foliar, litter and soil residues of diflubenzuron formulations, following ground application at 90 g A.I. in 18.0 L/ha; and regression coefficients A, B and C of the exponential decay

Equation $Y = A + B\ e^{-Ct}$

Formulation abbreviation	Fresh wt. or oven-dry wt.	Sample type	A (% residual concn. of AI undecayed)	B (% of AI concn. decayed	C (rate constant of decay)	$T_{\frac{1}{2}}$ (d) (time for 50% of B to decay)	R^2 (%) (coefficient of determination
DAc	Fresh wt.	Foliage	0.8	99.2	0.0746	9.30	98.6
		Litter	0.0	100	0.0829	8.36	98.8
		Soil	0.0	100	0.0926	7.49	98.5
	Oven-dry wt.	Foliage	1.6	98.4	0.0806	8.60	97.4
		Litter	0.0	100	0.0827	8.38	99.3
		Soil	0.0	100	0.1002	6.92	98.6
DFAr	Fresh wt.	Foliage	4.9	95.1	0.0544	12.8	99.4
		Litter	1.1	98.9	0.0944	7.34	98.8
		Soil	0.0	100	0.1064	6.52	98.2
	Oven-dry wt.	Foliage	6.8	93.2	0.0599	11.6	99.0
		Litter	1.5	98.5	0.0986	7.03	99.0
		Soil	0.0	100	0.1089	6.37	97.5

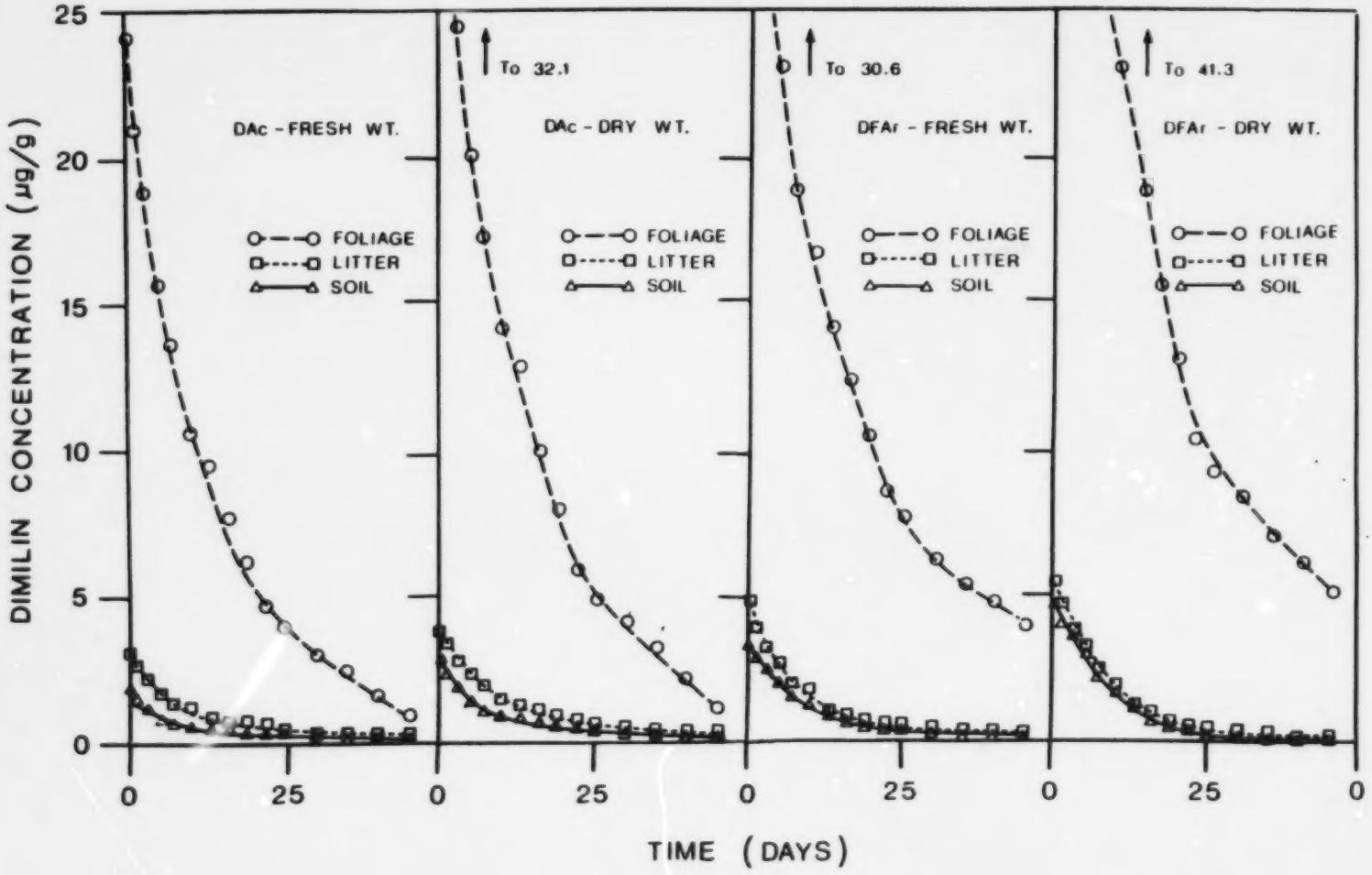


FIGURE 3. EXPONENTIAL DECAY OF DIFLUBENZURON IN SPRUCE FOLIAGE, FOREST LITTER AND SOIL SAMPLES.

1.87 µg/g and 3.20 µg/g obtained respectively for DAc and DFAr, correlated well with the spray deposits at the ground level (Table 2). The residue levels in soil were generally low compared to the litter samples (Table 4), and degraded rather rapidly. Within 7 d post-treatment, more than 50% of the initial concentration was lost with both formulations; and no detectable residues were present 35 d after treatment.

Literature findings on the persistence of diflubenzuron in soils were based on laboratory studies and are somewhat contradictory. Metcalf et al. (1975), Booth and Ferrell (1977), Bull and Ivie (1978) and Mansager et al. (1979) reported moderate stability of the chemical in soil, and with the passage of time degradation occurred slowly. On the other hand, Nimmo et al. (1984) reported rapid loss of the chemical in various agricultural soils and in hydrosoil. They also demonstrated that the breakdown of the chemical was dependent on the particle size of the chemical. Chapman et al. (1985) reported that about 2 to 12% remained in the soil after 12 weeks. Hartley and Kidd (1983) suggested that the half-life of the chemical in soil depended upon soil type, moisture content and organic matter content. Schaefer and Dupras (1977) reported a maximum soil concentration of 0.7 ppm, following aerial application of the chemical at 43 g A.I./ha. Neither liquid nor granular formulations produced long-lasting residues.

In the present study, which was conducted under the environmental conditions of the actual forest, the $T_{\frac{1}{2}}$ of the chemical in soil (as sampled) ranged from 6.52 to 7.49 d (Table 5), depending upon the type of formulation sprayed. However, these two values are not significantly different from each other. Therefore, it is not possible to comment on the crystallization potential of the A.I. from the acetone medium during the time the droplets were falling before impaction at ground level; and on the subsequent influence of particle size on the rate of degradation, especially when the study was conducted in a dynamic forest ecosystem. At this juncture, it is worth pointing out that, considering the initial concentrations of the chemical in soil (1.87 and 3.80 µg/g) (Table 5), the half-lives are relatively low. Both soil mic[illegible] various physicochemical factor[illegible] volved in the breakdown of dif[illegible] the forest soil matrix as repo[illegible] other studies by Mian and Mulla (1982).

CONCLUSIONS

The simulated aerial spray trials carried out in the present investigation showed that, on average, about 43 and 72% of the sprayed material deposited on the f[illegible] floor for the two formulations, (acetone-based) and DFAr (fuel oil:Ar[illegible] based) respectively. The droplet densit[illegible] and size range also varied considerabl[illegible] depending on the formulation. Generall[illegible] the fuel oil:Arotex-based formulation provided larger droplets and higher droplet density than the acetone-based formulation. The initial residue levels (fresh [illegible] varied from 23.8 (DAc) to 30.6 (DF[illegible] in foliage, from 3.08 (DAc) to 4.60 (DFA[illegible] µg/g in litter, and from 1.87 (DAc) to 3.20 (DFAr) µg/g in soil. The half-lives of the chemical in these substrates also varied depending on the type of substrate and formulation used. Generally the $T_{\frac{1}{2}}$ was higher in foliage than in litter and soil and ranged from 9.3 d (fresh wt.) for DAc to 12.8 d for DFAr in foliage, from 8.36 d for DAc to 7.34 d for DFAr in litter, and from 7.49 d for DAc to 6.52 d for DFAr in soil. The relatively high dosage and volume rate applied (90 g A.I. in 18 L/ha), combined with the application technique of spinning disc nozzle, resulted in [illegible] and residue levels much higher than which are normally encountered ($\leq$1 ppm) [illegible] aerial spray operations involving dosage and application rates of 40-70 g A.I. in 1.5 to

5 L[illegible] (Schaefer and Dupras 1977; Sundaram and [illegible]eto 1984; Sundaram and Nott 1985). Consequently the initial residue levels in the different substrates, and the corresponding half-lives, persistance etc., would be very much lower in aerial applications using the ULV technique, than those observed in the present study.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author has drawn the help and cooperation of many people during this study. Mr. G. Eades was very generous in allowing the use of his tree farm near Shawville, Que., where this study was conducted. The enthusiastic support given by Mr. W.W. Hopewell in lending the spray applicator he had devised and the assistance of Mr. W. Haliburton in spread factor determination and droplet analysis, are acknowledged with thanks. Messers. P.E. LeCompte, G. Lafrance, Y. Volpe and M. Bryan have contributed greatly to this work by their technical skill, dedication and perserverance. The Thompson-Hayward Chemical Co., Kansas City, Kansas, has provided the analytical and technical grade samples of diflubenzuron used in this study.

REFERENCES

A.O.A.C. 1955. Official Methods of Analysis (8th ed.), Assoc. Official Anal. Chem., Washington, D.C., 1008 p.

Apperson, C.S.; Schaefer, C.H.; Colewell, A.E.; Werner, G.H.; Anderson, N.L.; Dupras, E.F., Jr.; Longanecker, D.R. 1978. Effects of diflubenzuron on *Chaoborus astictopus* and nontarget organisms and persistence of diflubenzuron in lentic habitats. Jour. Econ. Entomol. 71:521-527.

Atkinson, H.J.; Giles, G.R.; MacLean, A.J.; Wright, J.R. 1958. Chemical Methods of Soil Analysis, Contribn. No. 169 (rev.), Chem., Div., Soil Serv., Agric., Canada, Ottawa, Ont., 90 p.

Booth, G.M.; Ferrell, D. 1977. Degradation of Dimilin® by aquatic foodwebs, p. 221-243. *In:* Khan, M.A.Q. (ed.), Pesticides in Aquatic Environments., Plenum Press, New York, N.Y.

Bull, D.L.; Ivie, G.W. 1978. Fate of diflubenzuron in cotton, soil and rotational crops. Jour Agric. Food Chem. 26:515-520.

Chapman, R.A.; Tu, C.M.; Harris, C.R.; Harris, C. 1985. Persistence of diflubenzuron and BAY SIR® 8514 in natural and sterile sandy loam and organic soils. Jour. Environ. Sci. Health B20:489-497.

Deul, D.H.; De Jong, B.J.; Kortenbach, J.A.M. 1978. Inhibition of chitin synthesis by two 1-(2,6-disubstituted benzoyl)-3-phenylurea insecticides, Pestic. Biochem. Physiol. 8:98-105.

Duphar. 1985. Dimilin : An Insecticide Interfering with Chitin Deposition. Tech. Inform., 9th edn., Duphar B.V., Weesp., Holland, 36 p.

Fogal, W.H. 1977. Effect of a phenylbenzoylurea [1-(4-clorophenyl)-3-(2,6-difluorobenzoyl) urea] on *Diprion similis* (Hymenoptera: Diprionidae), Can. Ent. 109:981-986.

Granett, J.; Dunbar, D.M. 1975. TH 60-40®: Laboratory and field trials for control of gypsy moths. Jour. Econ. Entomol. 68:99-102.

Haliburton, W.; Hopewell, W.W.; Yule, W.N. 1975. Deposit Assessment, Chemical Insecticides, p. 59-67 *In:* Prebble, M.L. (ed.), Aerial Control of Forest Insects in Canada. Inform. Canada Publication, Ottawa, Ont., K1A 0S9, 329 p.

Hard, J.S.; Ward, H.D.; Ilnytzky, K. 1978. Control of Douglas-fir tussock moth by aerially applied Dimilin (TH 60-40). USDA For. Serv. Res. Paper PSW-130, 6 p.

Hartley, D.; Kidd, H. 1983. The Agrochemicals Handbook, Royal Soc. Chem., The University, Nottingham, NG7 2RD, England.

Hopewell, W.W. 1974. Evaluation of commercial preparation of *Bacillus thuringiensis* with and without chitinase against spruce budworm. Env. Canada, For. Serv., Chem. Cont. Res. Inst., Inf. Rept., CC-X-59, Sect B, 14 p.

Lawrence, J.F.; Sundaram, K.M.S. 1976. Gas-liquid chromatographic analysis of N-(4-chlorophenyl-N'-2,6-diflurobenzoyl) urea insecticide after chemical derivatization. Jour. Assoc. Official Anal. Chem. 59:938-941.

Maas, W.; van Hes, R.; Grosscurt, A.C.; Deul, D.H. 1980. Benzoylphenyl Urea Insecticides, Vol. 6, p. 423-470, *In:* Wegler, R. (ed.), Chemie der Pflanzenschutz und Schadlingsbekampfungsmittel. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg and New York, N.Y.

Mansager, E.R.; Still, G.G.; Frear, D.S. 1979. Fate of [^{14}C]-diflubenzuron on cotton and in soil. Pestic. Biochem. Physiol. 12:172-182.

Metcalf, R.L.; Lu, P-Y.; Bowlus, S. 1975. Degradation and environmental fate of 1-(2,6-diflurobenzoyl)-3-(4-chlorophenyl) urea. Jour. Agric. Food Chem. 23:359-364.

Mian, L.S.; Mulla, M.S. 1982. Biological and environmental dynamics of insect growth regulators (IGRs) as used against Diptera of public health importance, Vol. 84, p. 27-112. *In;* Gunther, F.A. and Gunther, J.D. (eds.), Residue Reviews. Springer-Verlag, New York, Heidelberg and Berlin.

Mulder, R.; Gijswijt, M.J. 1[illegible] laboratory evaluation of two new insecticides which interfere cuticle deposition. Pestic. Sc[illegible] 4:737-745.

Nimmo, W.B.; de Wilde, P.C.; Verlo[illegible] 1984. The degradation of diflubenzuron and its chief metabolites in soils: Part I: Hydrolytic cleavage of diflubenzuron. Pestic. Sci. 15:574-585.

Post, L.C.; de Jong, B.J.; Vincent, W.R. 1974. 1-(2,6-disubstituted benzoyl)-3-phenylurea insecticides: Inhibitors of chitin synthesis. Pestic. Biochem. Physiol. 4:473-483.

Rabenort, B.; de Wilde, P.C.; de Boer, [illegible] Korver, P.K.; DiPrima, S.J.; Cann[illegible] zzaro, R.D. 1978. Diflubenzuron, Vol. 10, p. 57-72. *In:* Zweig, G. and Sherma, J. (eds.), Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators. Academic Press, New York, N.Y.

Randall, A.P. 1980. A simple device for collecting aerial spray deposits from calibration trials and spray operations. Env. Canada, Can. For. Serv., Bi[illegible]onthly Res. Notes, 36(5):23.

Raske, A.G.; Ratnakaran, A.; Hudak, R.J.; Lim, K.P. 1986. The Experimental Spray Program Against the [illegible] Looper in Newfoundland in 1985 [illegible] 88. *In:* Taylor, R.G. (ed.), Re[illegible] the XIII Ann. For. Pest Cont. Forum. Govt. Canada, Can. For. Serv., Ottawa, Ont., 465 p.

Rayner, A.C.; Haliburton, W. 1955. A rotary device for producing a stream of uniform drops. Rev. Sci. Instrum., 26:1124-1127.

Retnakaran, A.; Grant, G.G. 1985. Control of the oak-leaf shredder, *Croesia semipurpurana* (Kearfott) (Lepidoptera: Tortricidae), by aerial application of diflubenzuron. Can. Ent. 117:363-369.

Retnakaran, A.; Granett, J.; Ennis, T. 1985. Insect Growth Regulators, 12, p. 529-601 *In:* Kerkut, G.A. and Gilbert, L.I. (eds.), Comprehensive Insect Physiology, Biochemistry and Pharmacology, Pergamon Press, Oxford, England.

Retnakaran, A.; Smith, L.; Tomkins, W.; Granett, J. 1979. Control of forest tent caterpillar, *Malacosoma disstria* (Lepidoptera: Lasiocampidae), with Dimilin . Can. Ent. 111:841-846.

Schaefer, C.H.; Dupras, E.F., Jr. 1976. Factors affecting the stability of Dimilin in water and the persistence of Dimilin in field waters. Jour. Agric. Food Chem. 24:733-379.

Schaefer, C.H.; Dupras, E.F. Jr. 1977. Residues of diflubenzuron [1-(4-chlorophenyl)-3-(2,6-diflurobenzoyl) urea] in pasture, soil, vegetation and water following aerial applications. Jour. Agric. Food Chem. 25:1026-1030.

Sundaram, K.M.S. 1984. Fenitrothion residues in some forestry samples from a plantation forest following experimental spray application for five consecutive years. Env. Canada, Can. For. Serv., For. Pest Mngmt. Inst., Inf. Rept. FPM-X-66, 16 p.

Sundaram, K.M.S. Sundaram, A. 1981. Effect of additives on the persistence of aminocarb in conifer foliage. Env. Canada, Can. For. Serv. Res. Notes, 1(3):18-21.

Sundaram, K.M.S.; Sundaram, A. 1982. Influence of formulation on droplet size, deposit concentration and persistence of fenitrothion in conifers following a simulated aerial application. Env. Canada, Can. For. Serv. Res. Notes, 2(1):2-5.

Sundaram, K.M.S.; Szeto, S..Y. 1984. Persistence of aminocarb in balsam fir foliage, forest litter and soil after aerial application of three formulations. Jour. Agric. Food Chem. 32: 1138-1141.

Sundaram, K.M.S.; Nott, R. 1985. Mexacarbate residues in selected components of a conifer forest following aerial applications of oil-based and aqueous spray formulations. Jour. Environ. Sci. Health, B20:425-444.

Verloop, A.; Ferrell, C.F. 1977. Benzoylphenyl Ureas - A New Group of Larvicides Interfering with Chitin Deposition, p. 237-270. *In:* Plimmer, J.R. (ed.), Pesticide Chemistry in the 20th Century. ACS Symp. Series, No. 37, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C. 310 p.

Worthing, C.R.; Walker, S.B. 1983. The Pesticide Manual, 7th edn., The British Crop Protection Council, 144-150 London Rd., Croydon, England, CR0 2TD, 693 p.

Gouvernement du Canada | Government of Canada
Service canadien des forêts | Canadian Forestry Service

Persistance et dégradation du diflubenzuron dans le feuillage des conifères, la litière et le sol suivant les essais de simulation d'épandage aérien

K.M.S. Sundaram

Rapport d'information FPM-X-74F
Institut pour la répression des ravageurs forestiers

Canada

PERSISTANCE ET DÉGRADATION DU DIFLUBENZURON DANS LE FEUILLAGE DES CONIFÈRES, LA LITIÈRE ET LE SOL SUIVANT LES ESSAIS DE SIMULATION D'ÉPANDAGE AÉRIEN

K.M.S. SUNDARAM

RAPPORT D'INFORMATION FPM-X-74F

INSTITUT POUR LA RÉPRESSION DES RAVAGEURS FORESTIERS
GOUVERNEMENT DU CANADA
SERVICE CANADIEN DES FORÊTS
1219, QUEEN ST. EAST, C.P. 490
SAULT STE. MARIE (ONTARIO)
P6A 5M7
1987

©Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1987
N° de catalogue Fo 46-16/74F
ISSN 0704-772X
ISBN 0-662-94357-0

Pour obtenir gratuitement d'autres exemplaires de cette publication, s'adresser à:

Services d'information
Institut pour la répression des ravageurs forestiers
Service canadien des forêts
C.P. 490
Sault Ste. Marie (Ontario)
Canada P6A 5M7

This publication is also available in English under the title *Persistence and degradation of diflubenzuron in conifer foliage, forest litter and soil, following simulated aerial application*

RÉSUMÉ

La persistance et la dégradation du diflubenzuron [(chloro-4 phényl)-1 (difluoro-2, 6 benzoyl)-3 urée] dans le feuillage de l'épinette ainsi que dans la litière et le sol forestiers ont été étudiées dans des conditions réelles, après application du pesticide simulant un traitement aérien, à la concentration de 90 g de matière active à raison de 18 L/ha dans l'acétone (DAc) et dans un mélange de fuel et d'Arotex® 3470 (DFAr). Les résidus ont été déterminés par chromatographie gaz-liquide, après synthèse d'un dérivé diméthylique. Les plus fortes concentrations dans le feuillage, la litière et le sol étaient de 30,6, de 4,60 et de 3,20 µg/g (de poids frais), et elles ont été décelées 1 h après l'application de la préparation DFAr. Dans le cas de la préparation DAc, les concentrations correspondantes étaient relativement faibles. Dans les deux cas, les résidus retrouvés dans les substrats étaient bien corrélés à la densité des gouttelettes et aux dépôts observés sur des surfaces de verre et de cartes Kromekote® disposées au niveau du sol. Dans le sol et la litière, la concentration des résidus a diminué plus rapidement que dans le feuillage. La période de persistance de la préparation DAc dans le feuillage, la litière et le sol (en poids frais) était respectivement de 9,30, de 8,36 et de 7,49 jours; celle de la préparation DFAr, de 12,8, 7,34 et 6,52 jours, respectivement. 45 jours après le traitement, les résidus des préparations DFAr et DFAc étaient respectivement de 3,9 et de 0,80 µg/g. Les échantillons de sol et de litière ne contenaient aucune quantité décelable de la substance.

ABSTRACT

Persistence and degradation of diflubenzuron [1-(4-chlorophenyl)-3-(2,6- difluorobenzoyl) urea] in spruce foliage, forest litter and soil were studied under forestry conditions by applying the chemical as a simulated aerial spray in acetone (DAc) and in fuel oil:Arotex® 3470 mixture (DFAr), each at 90 g AI (active ingredient) in 18 L/ha. The residues of diflubenzuron in the substrates were determined by gas-liquid chromatography, after derivatization as its dimethyl analog. The highest concentrations of the chemical in foliage, litter and soil were 30.6, 4.60 and 3.20 µg/g (fresh weight), detected at 1 h after application of the DFAr formulation. The corresponding concentrations in the three substrates were comparatively low for the DAc formulation. With both formulations, residues found in the substrates correlated well with the droplet density and deposit levels observed on the Kromekote® card/glass plate units placed at ground level. In soil and litter, the residues decreased more rapidly with time than those in foliage. The half-lives (in days) for the chemical in foliage, litter and soil (fresh weight) for the DAc formulation were respectively 9.30, 8.36 and 7.49; and for the DFAr formulation, 12.8, 7.34 and 6.52. Forty-five days after application, the residue levels in foliage were 3.9 and 0.80 µg/g respectively for DFAr and DFAc formulations. The soil and litter samples did not contain detectable levels of the chemical.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
RÉSUMÉ	*i*
ABSTRACT	*i*
INTRODUCTION	1
MATÉRIEL ET MÉTHODES	1
Méthodologie	1
Solutions pulvérisées	2
Matériel d'échantillonnage et prélèvement des dépôts	2
Pulvérisation	3
Échantillonnage	5
Méthodes d'analyse	5
Feuillage	5
Sol et litière	6
Détermination du degré d'humidité et du pH	6
Rinçage des plaques en verre	6
Cartes Kromekote	6
Chromatographie liquide-gaz	6
Récupération et limites de détection	6
RÉSULTATS ET ANALYSE	8
Spectre des dépôts et des gouttelettes	8
Concentrations de diflubenzuron dans les échantillons	9
Feuillage des épinettes	9
Litière	10
Sol	12
CONCLUSIONS	12
REMERCIEMENTS	13
BIBLIOGRAPHIE	15

INTRODUCTION

Le diflubenzuron [1-(4-chlorophényl)-3-(2,6-difluorobenzoyl) urée], un nouveau composé insecticide, a d'abord été découvert par Duphar, en Hollande, et a été commercialisé en 1976 sous la marque de commerce Dimilin (Rabenort et collab., 1978). Ce produit est toxique au niveau de l'estomac et agit in vivo en empêchant la formation de la chitine, qui est l'une des principales constituantes de la cuticule, ce qui fait obstacle à la mue et entraîne la mort des insectes (Mulder et Gijswijt, 1973; Post et collab., 1974; Verloop et Ferrell, 1977; Deul et collab., 1978).

On a démontré que ce produit chimique constituait un bon insecticide car il offrait bon nombre des caractéristiques souhaitables: faible toxicité pour les mammifères, les oiseaux, les poissons et les abeilles (Hartley et Kidd, 1983; Worthing et Walker, 1983), courte période de persistance dans l'environnement, répercussions négligeables sur les espèces non visées, à l'exception de certains arthropodes aquatiques (Apperson et collab., 1978) et bonne stabilité thermique et en stockage (Duphar, 1985). D'après les résultats d'études récentes menées par les chercheurs de l'Institut pour la répression des ravageurs forestiers (IRRF, Service canadien des forêts) et d'autres centres, le diflubenzuron permet de lutter efficacement contre un certain nombre de parasites phyllophages des forêts comme la spongieuse (*Lymantria dispar* [L.]) (Granett et Dunbar, 1975), la chenille à houppes du Douglas (*Orgyia pseudotsugata* [McD.] (Hard et collab., 1978), la livrée des forêts (*Malacosoma disstria* [Hbn.]) (Retnakaran et collab., 1979), le diprion du pin (*Diprion similis* [Htg.]) (Fogal, 1977) et la tordeuse printanière du chêne (*Cræsia semipurpurana* [Kft.]) (Retnakaran et Grant, 1985). Retnakaran et collab. (1985) ont étudié le rôle que pouvait jouer cette catégorie de produits chimiques dans le cadre des programmes antiparasitaires. On a récemment démontré que le diflubenzuron permettait de lutter efficacement contre l'arpenteuse de la pruche (*Lambdina fiscellaria* [Guen.]) (Raske et collab., 1986). À cause de ce résultat favorable, on procède actuellement à des essais sur le terrain dans l'est du Canada afin d'examiner la possibilité d'employer ce produit chimique dans le cadre de programmes de lutte à grande échelle contre les parasites des forêts mentionnés.

Avant de commercialiser le diflubenzuron comme produit d'épandage à la volée pour la lutte contre les parasites des forêts au Canada, il doit être mis à l'essai sur le terrain et évalué (sécurité pour l'environnement, persistance et devenir) dans les conditions canadiennes. Le produit devra se conformer aux exigences de la Loi sur les produits antiparasitaires (loi fédérale), qui vise l'utilisation sans danger des pesticides et dont la mise en application relève d'Agriculture Canada. Il importe de constituer une base de données non seulement pour homologuer le produit chimique en vue de son utilisation dans les forêts, mais aussi en réponse aux préoccupations des provinces et du public concernant l'utilisation de ce type de produit antiparasitaire.

Divers auteurs traitent de la persistance et du devenir du diflubenzuron dans les cultures, les pâturages, les sols, l'eau et les animaux (Metcalf et collab., 1975; Schaefer et Dupras Jr., 1976; Bull et Ivie, 1978; Mansager et collab., 1979; Maas et collab., 1980; Mian et Mulla, 1982; Nimmo et collab., 1984; Duphar, 1985). Toutefois, il n'existe aucune donnée sur la persistance et le devenir du diflubenzuron dans le feuillage des conifères, la litière ou le sol des forêts. On a donc amorcé la présente étude dans le but précis d'examiner le comportement et le devenir de ce produit chimique dans ces trois milieux au moyen de techniques de simulation d'épandage aérien mises au point par Hopewell (1974). On a déjà eu recours à ces techniques pour rassembler des données quantitatives et des renseignements précis sur la persistance et le devenir des insecticides actuellement utilisés pour la lutte antiparasitaire dans les forêts, notamment, l'aminocarbe (4-diméthylamino-m-tolyl-méthylcarbamate) (Sundaram et Sundaram, 1981) et le fénitrothion (O,O-diméthyl-O-4-nitro-m-tolyl-phosphorothioate) (Sundaram et Sundaram, 1982).

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Méthodologie

L'étude a été effectuée dans une ferme forestière privée de huit hectares, située près de Shawville, au Québec (76° 30' O; 45° 36' N), à environ 60 kilomètres au nord-ouest d'Ottawa pendant les mois de mai et juin 1976. La forêt était composée d'épinettes blanches (*Picea glauca* [Mœnch] Voss) de diverses tailles (2 à 7 mètres), plantées à différents intervalles au cours des 30 dernières années. Le sol de la forêt était plat et jonché de touffes d'herbes et de mousse.

Tableau 1. Composition des solutions vaporisées (% des ingrédients)

Préparation	Ingrédients	Pourcentage	Volume appliqué sur 4,41 m²[a]	Dosage et vitesse de pulvérisation
DAc	Diflubenzuron (qualité techique)[b]	0,5 g	8,0 mL	90 g d'ingrédient actif dans 18 L/ha
	Acétone	98,7 mL		
	Colorant traceur Automate Red B[c]	1,0 mL		
	Total	100,0 mL		
DFAr	Diflubenzuron (qualité tech.)	0,5 g	8,0 mL	90 g d'ingrédient actif dans 18 L/ha
	Fuel-oil n° 2[d]	18,8 mL		
	Arotex 3470[d]	80,0 mL		
	Colorant traceur Automate Red B	1,0 mL		
	Total	100,0 mL		

[a] Superficie de l'abri portatif à pulvérisation.
[b] Le diflubenzuron de qualité technique a été fourni par la Thompson-Hayward Chem. Co., Kansas City (KS).
[c] Le colorant traceur a été fourni par la Morton Williams Ltd., Ajax (Ontario) (solution à 20 % dans l'éthanol).
[d] Fourni par la Texaco Oil Co., Toronto.

Dans la zone d'étude, qui s'étendait sur environ 500 m², neuf épinettes bien fournies, dont une épinette témoin, de tailles et de formes semblables (2,3 à 2,7 m de hauteur et 8,5 à 9,5 cm de diamètre à hauteur de poitrine) ont été choisies, identifiées au moyen de rubans en plastique coloré et numérotées de D_1 à D_9. Sur les arbres D_1 à D_4 on a vaporisé séparément une solution de diflubenzuron dans de l'acétone (DAc); de même, on a vaporisé sur les arbres D_5 à D_8 une solution de diflubenzuron dans du fuel-oil n° 2 et de l'Arotex® 3470 (DFAr) (tableau 1). L'arbre D_9 a servi de témoin. On a enlevé la végétation qui se trouvait sous les arbres et on a dégagé ceux-ci en coupant les branches des arbres adjacents.

Dans les zones non abritées par le couvert forestier, on a établi et identifié des parcelles de litière et de sol mesurant environ 5 m². On a éliminé les branches mortes, les brindilles, les petites pierres et autres objets de petite taille de la parcelle de litière. Dans la parcelle de terre, on a enlevé la litière, la mousse et les détritus organiques jusqu'à une profondeur d'environ 10 cm (couche composée principalement de sol organique) afin d'exposer totalement la couche de sol sous-jacente aux gouttelettes de la solution pulvérisée. Les branches mortes, les brindilles, les racines, les pierres, etc., y ont aussi été éliminées. À quelques mètres de distance de ces parcelles, des parcelles témoins similaires ont été délimitées.

Solutions pulvérisées

Le tableau 1 donne les ingrédients employés dans la composition des deux solutions pulvérisées, les quantités de chaque ingrédient et le nom des fournisseurs. Les solutions ont été préparées dans des fioles jaugées de verre ambré quelques heures avant la pulvérisation et ont été stockées à l'abri de la lumière.

Matériel d'échantillonnage et prélèvement des dépôts

Pour prélever les dépôts des solutions pulvérisées, on a eu recours à des cartes Kromekote (fournies par la Kruger Paper Co., Montréal) et à des plaques de verre (Randall, 1980) (une carte de 10 × 10 cm et deux plaques de verre de 5,0 × 7,5 cm formant une unité de prélèvement), disposées sur des feuilles d'aluminium attachées ensemble. Le tableau 2 donne le nombre d'unités de prélèvement utilisées dans chaque parcelle (4 unités/arbre et 4 unités/parcelle de litière ou de sol). Les cartes et plaques ont été disposées sur le sol, autour des arbres, à la même distance les unes des autres et en

Tableau 2. Caractéristiques des gouttelettes et dépôts de diflubenzuron sur les cartes Kromekote[a] et les plaques en verre au niveau du sol par suite de la vaporisation arbre par arbre de 90 g d'ingrédient actif dans 18,0 L/ha

Paramètre	DAc			DFAr		
	Parcelles d'arbres	Parcelles de litière	Parcelles de sol	Parcelles d'arbres	Parcelles de litière	Parcelles de sol
Nombre d'unités de prélèvement	16	4	4	16	4	4
Densité des gouttelettes (gouttelettes/cm^2)	45 ± 8	55 ± 9	58 ± 6	60 ± 11	75 ± 8	71 ± 6
Plage de taille des gouttelettes (µm)	15 à 135	15 à 145	15 à 145	17 à 147	17 à 189	17 à 174
DMN (µm)	48 ± 10	58 ± 9	61 ± 5	61 ± 8	81 ± 7	76 ± 5
DMV (µm)	105 ± 8	115 ± 11	112 ± 5	122 ± 6	156 ± 11	141 ± 9
Dépôt sur la plaque en verre (g /ha d'ingrédient actif)	32,8	39,0	45,3	57,6	68,4	64,8
Pourcentage d'ingrédient actif déposé [a]	36	43	50	64	76	72

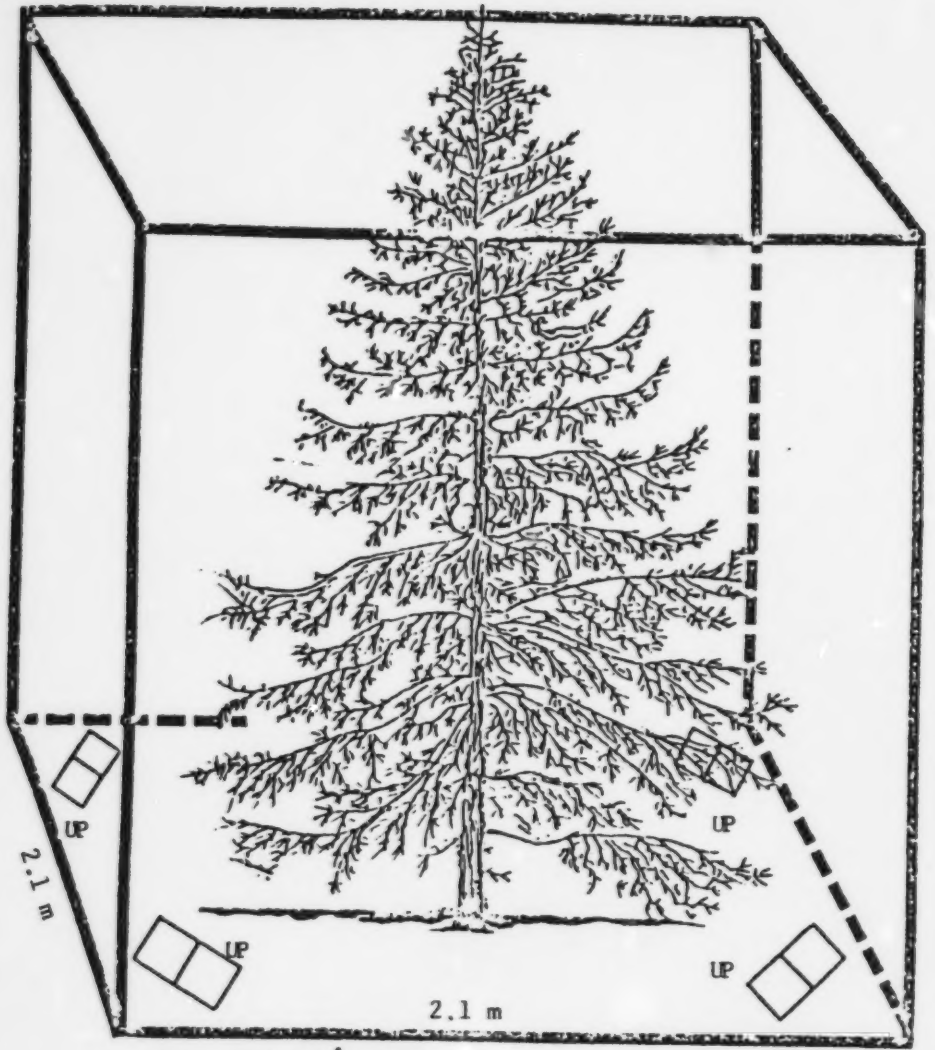
[a] Déterminé par chromatographie liquide-gaz

retrait du feuillage surplombant (figure 1). Quatre unités ont aussi été installées au centre de chaque quadrant de parcelles de sol et de litière, environ 10 minutes avant la vaporisation, et elles ont été enlevées 20 minutes après celle-ci.

Pulvérisation

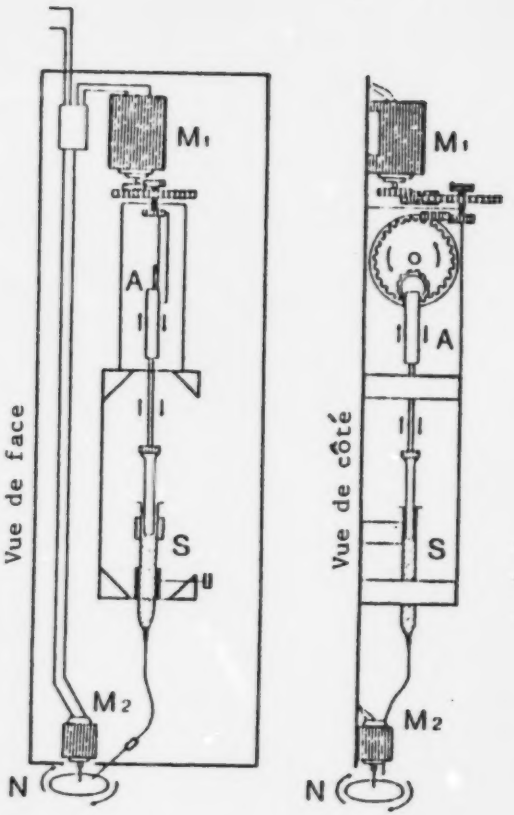
Les solutions ont été pulvérisées au moyen de la technique et du dispositif mis au point par Hopewell (1974) pour simuler les gouttelettes obtenues par épandage aérien à très bas volume, c'est-à-dire, des gouttelettes dont le diamètre médian en fonction du nombre est d'environ 80 µm et le diamètre médian en fonction du volume est d'environ 160 µm (Sundaram et Sundaram, 1982). Pendant la pulvérisation, on a recouvert chaque arbre d'un abri portatif (feuille de polyéthylène renforcé fixée à des cadres de bois) de 2,1 × 2,1 m et d'une hauteur de 3,0 m (figure 1). On a rempli la seringue du dispositif utilisé pour produire les gouttelettes (figure 2) de 8,0 mL de solution. Ce dispositif a été fixé à l'extrémité d'un bras horizontal de 2,2 m de longueur attaché à une tige verticale de 2,5 m de longueur. Dans l'abri même, le dispositif a été relevé au-dessus de la cime de l'arbre et on a actionné le gicleur à disque pivotant et le moteur à vitesse variable. Le disque pivotant et le mécanisme d'alimentation étaient actionnés par une source à tension variable (2 à 6 V). Le dispositif a été déplacé systématiquement pendant 2,5 minutes de façon à ce que toute l'enceinte soit pulvérisée uniformément. Pour chaque traitement, 8,0 mL de solution ont été vaporisés sur 4,41 m^2, ce qui donne un dosage et une vitesse de pulvérisation de 90 g d'ingrédient actif pour 18 L/ha (tableau 1).

Les essais de pulvérisation ont été menés au cours de la deuxième semaine de mai, avant le début de la croissance des nouvelles pousses au moment où elles étaient encore recouvertes de leur enveloppe. Pendant les essais de pulvérisation, la température moyenne était de 21°C, l'humidité relative (HR) de 81 %, la vitesse du vent de 2 km/h et la nébulosité, de 3/10. Il n'y a eu aucune précipitation. Il a été impossible de surveiller de près les conditions météorologiques au cours des 45 jours qui ont suivi la période d'échantillonnage, mais on a enregistré la hauteur des précipitations et les jours de pluie. Il y a eu des pluies abondantes les 3e, 5e, 7e, 10e, 13e, 19e et 45e jours suivant l'essai, avant l'échantillonnage.



UP : Unités de prélèvement (cartes Kromekote®/plaques de verre)

FIGURE 1. ABRIEN POLYÉTHYLÈNE (2.1 x 2.1 m)



A' arbre rotatif

M_1 Moteur du vaporisateur

M_2 Moteur du gicleur

N Gigleur à disque pivotant

S Seringue contenant la solution

FIGURE 2. DISPOSITIF DE PULVÉRISATION

Échantillonnage

Des échantillons de feuilles, de litière et de sol ont été prélevés une heure avant le traitement et au cours des jours 0 (une heure après le traitement), 1, 3, 5, 7, 10, 13, 16, 19, 22, 25, 30, 35, 40 et 45 après le traitement. Des échantillons de feuilles ont été recueillis dans chaque quadrant de la cime des arbres à mi-hauteur du houppier (extrémité des branches de 7 cm, en excluant les nouvelles pousses et les bourgeons). Les échantillons des arbres D_1 à D_4 et ceux des arbres D_5 à D_8 ont été combinés de manière à disposer de 16 extrémités de branches par échantillon par solution. Les 16 extrémités de branches correspondant à la même solution ont été coupées en petits morceaux, bien mélangées, mises dans des sacs en plastique étiquetés, déposées dans des glacières contenant de la neige carbonique et expédiées au laboratoire de résidus d'Ottawa, où elles ont été stockées à une température de –20°C jusqu'au moment de leur analyse.

Des échantillons de litière et de sol ont été prélevés de façon aléatoire dans la couche supérieure de 1 cm de sol (10 carottes de 5,0 cm de diamètre par échantillon) à l'aide d'une tarière. Les échantillons ont été prélevés et combinés de la même façon et aux mêmes intervalles que pour les échantillons de feuillage. Chaque échantillon mixte correspondant à une solution donnée a été enveloppé dans du papier d'aluminium et manipulé de la même façon que les échantillons de feuillage.

Les dépôts sur les plaques en verre ont été éliminés après lavage avec 3 × 5 mL d'acétate d'éthyle de qualité pesticide. Les éluats ont été stockés dans des fioles de verre ambré bien scellées qui ont été transportées jusqu'au laboratoire dans des glacières contenant de la neige carbonique, où elles ont été stockées à une température de –20°C jusqu'au moment de l'analyse. Les cartes Kromekote ont été stockées à l'abri de la lumière dans des boîtes en bois à fentes jusqu'au moment de l'évaluation du spectre des dimensions des cercles d'impact des gouttelettes.

Méthodes d'analyse

Suite à l'extraction des résidus de diflubenzuron des échantillons de feuillage, de litière et de sol, à un nettoyage adéquat de la colonne du chromatographe à gaz (détecteur à capture d'électrons) et à la transformation de l'insecticide en son dérivé N,N'-diméthyl, on a procédé à l'analyse. La méthylation a été effectuée dans du DMSO avec de l'hydrure de sodium et de l'iodure de méthyle. La méthode employée a déjà été décrite par Lawrence et Sundaram (1976) et n'est donc que brièvement résumée dans les paragraphes suivants.

Feuillage

Trois séries de portions aliquotes de 10 grammes de feuillage déchiqueté (robot culinaire Hobart) ont été homogénéisées à deux reprises dans un broyeur Sorvall pendant cinq minutes à la sixième vitesse; à chaque reprise, 100 mL d'acétonitrile ont été utilisés comme solution d'extraction. Chaque homogénéisat a été filtré à la trompe au moyen d'un papier-filtre "S and S Sharkskin". Après avoir été lavé à deux reprises avec de la solution d'extraction (portions de 20 mL), le gâteau du filtre a été jeté. L'extrait a été passé sur une colonne de 50 g de Na_2SO_4 et concentré sous vide jusqu'à un volume de 60 mL. Une portion aliquote a été extraite à deux reprises avec 20 mL d'hexane. On a éliminé les couches d'hexane, et la couche polaire d'acétonitrile a été évaporée à sec dans un évaporateur flash à 30°C. Le résidu a été mélangé à quatre portions de 1 mL d'un mélange 1:4 acétone-hexane pour la chromatographie sur colonne adsorbante.

Pour nettoyer la colonne, une colonne en verre (35 cm × 14 mm de diamètre intérieur) a été garnie successivement, de bas en haut d'un bouchon de laine de verre traité au silane, de 5 g de Na_2SO_4, 10 g de Florisil partiellement désactivé (5,5 % d'eau) et 5 g de Na_2SO_4. La colonne a été préalablement lavée avec 75 mL d'éther de pétrole sec. L'extrait brut concentré a été transféré quantitativement sur la colonne, et on en a séparé les composantes en l'éluant avec 45 mL d'hexane, 30 mL d'un mélange acétone-hexane (1 + 9) et 10 mL d'un mélange acétone-hexane (1 + 4). Les éluats ont été jetés. Enfin, le diflubenzuron adsorbé a été élué avec 50 mL d'un mélange acétone-hexane (1 + 4). L'éluat a été évaporé dans un évaporateur flash à 30°C jusqu'à petit volume, et le contenu a été transféré quantitativement dans une éprouvette bouchée et évaporé à sec sous atmosphère d'azote. Le résidu a été mélangé à 0,5 mL de DMSO, puis à 0,3 mL de CH_3I et environ 20 mg de NaH. L'éprouvette a été bouchée et agitée mécaniquement pendant environ 15 minutes pour favoriser la méthylation. Le mélange a été traité de façon progressive en agitant avec 3 mL d'hexane, puis 1 mL d'eau distillée versée goutte à goutte pour l'élimination de l'excès de

NaH, indiquée par la fin de l'effervescence. Le liquide a alors été agité fortement avec 9 mL d'eau distillée, et les couches ont été séparées par centrifugation. La phase hexane a été transférée quantitativement dans une éprouvette bouchée au moyen d'une pipette Pasteur et lavée de nouveau avec 3 × 5 mL d'eau distillée afin d'enlever les impuretés capturant les électrons. On a passé la couche d'hexane sur une mince colonne de Na_2SO_4 afin d'éliminer l'humidité, et la colonne a été rincée avec 2 mL d'hexane. Les fractions combinées d'hexane ont été évaporées à sec dans un courant d'azote sec, et le volume du résidu a été ajusté avec de l'hexane pour l'analyse par chromatographie liquide-gaz (détecteur à capture d'électrons).

Sol et litière

Les échantillons de sol et de litière ont été passés sur un tamis à mailles de 1,25 cm pour éliminer les roches et les débris, puis dans un autre tamis à maille de 4 mm. Les échantillons tamisés ont été bien mélangés et triturés dans un broyeur Hobart. Trois portions aliquotes de 10 g de chaque échantillon ont subi le même traitement que les échantillons de feuillage (extraction, lavage de la colonne, préparation du dérivé et analyse).

Degré d'humidité et pH

On a mesuré l'humidité de deux portions de 10 g des échantillons de feuilllage, de sol et de litière (AOAC, 1955) séchées à 105°C dans une étuve thermostatique jusqu'à ce qu'elles aient atteint un poids constant). On a eu recours à la méthode d'Atkinson et collab. (1958) pour déterminer le pH du sol et de la litière. Le pH de la litière était de 5,9 et celui des échantillons des sols, de 6,1.

Rinçage des plaques en verre

Après les avoir traitées au Na_2SO_4, les solutions de rinçage d'acétate d'éthyle ont été évaporées à sec dans un évaporateur flash; on a préparé des dérivés des résidus et on a dosé ceux-ci comme le feuillage.

Cartes Kromekote

On a lu les cartes au moyen d'un lecteur de microcarte opaque (National Cash Register Company, West Salem (WI) et les taches ont été enregistrées. Celles-ci ont été classées selon leur taille. On a ensuite converti les diamètres des taches en diamètres de gouttelettes correspondants déterminés selon les facteurs de dispersion des solutions pulvérisées (Rayner et Haliburton, 1955). À partir de ces données, on a calculé les diamètres médians en fonction du nombre et du volume (DMN et DMV), les diamètres maximaux et minimaux (D_{max} et D_{min}) et la densité des gouttelettes (gouttelettes/cm^2) (Haliburton et collab., 1975).

Chromatographie liquide-gaz

Les résidus de diflubenzuron présents dans les échantillons ont été analysés au moyen d'un chromatographe en phase gazeuse Hewlett-Packard HP-5750 muni d'un détecteur C.E. au Ni-63. Voici les paramètres de l'analyse:

Colonne: Colonne en Pyrex de 2 m × 6 mm de diamètre extérieur, chargée de Chromosorb W (HP) 80-100 mesh à revêtement de OV-210 à 3 %.

Température (°C):	orifice d'injection	250
	colonne	235
	détecteur	250

Vitesse d'écoulement du gaz: 60 mL/min. de gaz porteur (Ar + CH_4; 95 + 5)

Réglage de l'instrument: Atténuation 6 ×, enregistreur 1 mV, 1 × 10^{-10} A (Linear Instruments)

Temps de rétention (T.R.): 2,8 minutes

On a étalonné la colonne du CPG le jour même de l'analyse des échantillons en injectant des aliquots de dérivés (diméthyl) fraîchement préparés de diflubenzuron (qualité analytique, à 99,4 %, fournis par la Thompson-Hayward Chem. Co., P.O. Box 2383, Kansas City [KS] 66110) en mesurant la hauteur des pics et en déterminant la courbe d'étalonnage en traçant la courbe de la hauteur des pics en fonction de la concentration. On a vérifié l'étalonnage à divers intervalles. On a procédé à l'analyse quantitative des échantillons d'extraits et de dérivés en mesurant la hauteur des pics après injection (2 à 5 L) dans les mêmes conditions de fonctionnement, et en interprétant les concentrations d'après la courbe d'étalonnage.

Récupération et limites de détection

En vue de déterminer le taux de récupération, on a procédé à l'enrichissement avec du difluben-

Tableau 3. Concentrations de diflubenzuron (µg/g) dans le feuillage d'épinette après l'essai de vaporisation (simulation d'épandage aérien) de 90 g d'ingrédient actif dans 18 L/ha

Nombre de jours après la pulvérisation	DAc		DFAr	
	Poids frais	Poids anhydre[a]	Poids frais	Poids anhydre[a]
0	23,8 (100)[b]	32,1 (100)	30,6 (100)	41,3 (100)
1	20,9 (87,9)	28,2 (87,9)	26,9 (87,9)	36,3 (87,9)
3	18,8 (79,1)	24,4 (76,0)	23,2 (75,8)	30,1 (72,9)
5	15,6 (65,5)	20,1 (62,6)	20,7 (67,6)	26,7 (64,6)
7	13,6 (57,4)	17,2 (53,6)	18,8 (61,4)	23,7 (57,4)
10	10,6 (44,7)	14,0 (43,6)	16,4 (53,6)	21,6 (52,3)
13	9,5 (39,8)	12,7 (39,6)	14,1 (46,1)	18,9 (45,8)
16	7,7 (32,5)	9,8 (30,5)	12,3 (40,2)	15,6 (37,8)
19	6,2 (26,0)	7,8 (24,3)	10,4 (34,0)	13,1 (31,7)
22	4,7 (19,9)	5,8 (18,1)	8,5 (27,8)	10,4 (25,2)
25	4,0 (16,7)	4,8 (15,0)	7,6 (24,8)	9,2 (22,3)
30	3,0 (12,4)	4,0 (12,5)	6,2 (20,3)	8,4 (20,3)
35	2,4 (9,9)	3,1 (9,7)	5,4 (17,6)	7,1 (17,2)
40	1,5 (6,4)	2,0 (6,2)	4,7 (15,4)	6,2 (15,0)
45	0,8 (3,2)	1,0 (3,1)	3,9 (12,7)	5,2 (12,6)

[a] Teneur moyenne en humidité des feuilles: 30 % (plage de 21 à 39 %).
[b] Les valeurs entre parenthèses donnent les pourcentages des résidus.

zuron (1,0, 0,7, 0,4, 0,1 et 0,05 ppm) de trois aliquots d'échantillons de feuillage, de litière et de sol prélevés avant l'essai de pulvérisation, puis on a employé les techniques décrites ci-dessus pour l'extraction, la préparation des dérivés et l'analyse. Pour les quatre premières valeurs d'enrichissement, on a obtenu des taux de récupération moyens de 85 ± 6 % dans les échantillons de feuillage, de sol et de litière. À 0,05 ppm, le taux de récupération n'était pas satisfaisant à cause des impuretés extraites simultanément.

La limite analytique de détection de l'insecticide était de 0,1 µg/mL d'extrait final destiné à l'injection, ce qui correspond à 0,1 µg/g de substrat (poids frais).

Les valeurs présentées dans ce rapport (tableaux 3 à 5) sont des valeurs moyennes de trois mesures répétées pour chaque échantillon. La marge d'erreur moyenne, $\Sigma[x_1 - x]/n$ ($n = 3$), était inférieure à 10 %. Les valeurs présentées n'ont pas été corrigées pour tenir compte du taux de récupération.

Aucun des échantillons prélevés avant les essais de pulvérisation ou dans l'arbre témoin (feuillage d'épinette, sol et litière de la forêt) ne présentait de concentrations décelables de diflubenzuron.

Tous les solvants étaient de qualité pesticide ou distillés sous verre. On a eu recours à un extracteur Dean-Stark pour sécher l'éther de pétrole et l'hexane. Avant son utilisation, le Na_2SO_4 anhydre a été chauffé pendant la nuit jusqu'à 260°C. L'hydrure de sodium (dispersion dans l'huile à 50 %) et le Florisil ont été fournis par la société Fisher. On a surveillé les sources de contamination en laboratoire en effectuant des essais témoins périodiques. On a constaté que la contamination des appareils, de la verrerie, etc., était négligeable pendant la période de l'étude.

RÉSULTATS ET ANALYSE

Spectre des dépôts et des gouttelettes

Le tableau 2 donne les valeurs relatives aux dépôts et les caractéristiques des gouttelettes des deux solutions de diflubenzuron vaporisées. D'après les données, les caractéristiques des gouttelettes (densité, diamètre médian en fonction du nombre et diamètre médian en fonction du volume) variaient selon la composition des solutions. Pour la solution fortement volatile (à base d'acétone), la densité moyenne des gouttelettes (53 gouttelettes/cm^2), le diamètre médian moyen en fonction du nombre (56 µm) et le diamètre médian moyen en fonction du volume (111 µg) étaient faibles par rapport aux valeurs relevées pour le mélange de fuel-oil–Arotex faiblement volatile. Les valeurs moyennes de ce dernier mélange étaient: densité de 69 gouttelettes/cm^2, diamètre médian en fonction du nombre de 73 µm et diamètre médian en fonction du volume de 140 µm. Ce phénomène est dû au fait que la vitesse d'évaporation des gouttelettes était plus faible pendant leur chute, et que par conséquent, elles arrivaient plus grosses sur les unités de prélèvement au sol. Comme les grosses gouttelettes causent un plus fort impact sur la surface plate des cartes d'échantillonnage, on a observé un plus grand nombre de gouttelettes par centimètre carré sur celles-ci. De même, le dépôt moyen sur les plaques de verre et le pourcentage d'ingrédient actif déposé de la solution DFAr étaient plus élevés (63,6 g/ha d'ingrédient actif, 71 %) que les valeurs mesurées pour la solution DAc (39,0 g/ha d'ingrédient actif, 43 %). De toute évidence, dans les parcelles d'arbres, les taux de dépôts des deux solutions étaient relativement moins élevés (32,8 et 57,6 g/ha d'ingrédient actif) que les taux de dépôts observés dans les parcelles de sol (45,3 et 64,8 g /ha d'ingrédient actif) et dans la parcelle de litière (39,0 et 68,4 g/ha d'ingrédient actif) en raison du fait que les gouttelettes ont été filtrées par le couvert forestier en dépit des précautions prises pour dégager les

Tableau 4. Concentrations de diflubenzuron (µg/g) dans la litière après l'essai de pulvérisation (simulation d'épandage aérien) de 90 g d'ingrédient actif dans 18 L/ha

Nombre de jours après la pulvérisation	DAc		DFAr	
	Poids frais	Poids anhydre[a]	Poids frais	Poids anhydre[a]
0	3,08 (100)[b]	3,62 (100)	4,60 (100)	5,38 (100)
1	2,67 (86,2)	3,25 (89,9)	3,78 (82,2)	4,62 (85,8)
3	2,23 (72,2)	2,67 (73,7)	3,15 (68,5)	3,77 (70,0)
5	1,70 (54,9)	2,17 (59,9)	2,47 (53,6)	3,15 (58,5)
7	1,37 (44,4)	1,82 (50,2)	1,85 (40,2)	2,45 (45,5)
10	1,18 (38,1)	1,33 (36,9)	1,63 (35,5)	1,85 (34,4)
13	0,88 (28,6)	1,10 (30,4)	0,88 (19,2)	1,10 (20,4)
16	0,78 (25,2)	0,97 (26,7)	0,77 (16,7)	0,95 (17,6)
19	0,73 (23,9)	0,80 (22,1)	0,62 (13,4)	0,67 (12,4)
22	0,60 (13,6)	0,67 (18,4)	0,50 (10,9)	0,55 (10,2)
25	0,43 (14,0)	0,50 (13,8)	0,43 (9,4)	0,50 (9,3)
30	0,23 (7,4)	0,25 (6,9)	0,33 (7,2)	0,37 (6,8)
35	0,13 (4,4)	0,17 (4,6)	0,23 (5,1)	0,28 (5,3)
40	0,10 (3,5)	0,13 (3,7)	0,13 (2,9)	0,17 (3,1)
45	n.d.[c]	n.d.	0,10 (2,2)	0,13 (2,5)

[a] Teneur moyenne en humidité de la litière: 20 % (plage de 8 à 33 %).
[b] Les valeurs entre parenthèses donnent les pourcentages des résidus.
[c] n.d. = non décelable (limite de détection de 0,1 µg/g de poids frais).

Tableau 5. Concentrations de diflubenzuron (µg/g) des échantillons de sol après les essais de pulvérisation (simulation d'épandage aérien) de 90 g d'ingrédient actif dans 18 L/ha

Nombre de jours après la pulvérisation	DAc		DFAr	
	Poids frais	Poids anhydre[a]	Poids frais	Poids anhydre[a]
0	1,87 (100)[b]	2,70 (100)	3,20 (100)	4,62 (100)
1	1,48 (79,5)	2,17 (80,2)	2,68 (83,9)	3,90 (84,5)
3	1,15 (61,6)	1,75 (64,8)	2,28 (71,4)	3,48 (75,5)
5	0,78 (42,0)	1,25 (46,3)	1,80 (56,3)	2,87 (62,1)
7	0,60 (32,1)	0,90 (33,3)	1,38 (43,2)	2,10 (45,5)
10	0,55 (39,6)	0,75 (27,8)	1,12 (34,9)	1,52 (32,9)
13	0,45 (24,1)	0,67 (24,7)	0,72 (22,4)	1,07 (23,1)
16	0,43 (23,2)	0,55 (20,4)	0,48 (15,1)	0,62 (13,4)
19	0,28 (15,2)	0,42 (15,4)	0,30 (9,4)	0,43 (9,4)
22	0,18 (9,8)	0,25 (9,3)	0,18 (5,7)	0,25 (5,4)
25	0,13 (7,1)	0,17 (6,2)	0,13 (4,2)	0,17 (3,6)
30	0,10 (5,4)	0,13 (4,9)	0,10 (3,1)	0,13 (2,9)
35	n.d.[c]	n.d.	n.d.	n.d.
40	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
45	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

[a] Teneur moyenne en humidité du sol: 41 % (plage de 25 à 59 %).
[b] Les valeurs entre parenthèses donnent les pourcentages des résidus.
[c] n.d. = non décelable (limite de détection de 0,1 µg/g de poids frais).

parcelles d'échantillonnage. Ceci indique que les gouttelettes se sont déposées principalement sous l'effet des forces de l'inertie plutôt que sous l'effet de la gravité, ce qui est en conformité avec le spectre de fines gouttelettes observées au cours de cette étude.

Concentrations de diflubenzuron dans les échantillons

Les concentrations de diflubenzuron mesurées dans les échantillons de feuillage, de litière et de sol sont présentées respectivement dans les tableaux 3, 4 et 5. Ces valeurs sont exprimées en µg/g (ppm) de poids frais (échantillons tels quels) en vue de leur interprétation sur le plan écologique et en µg/g de poids anhydre pour une comparaison plus uniforme des concentrations relevées dans les substrats au cours des diverses périodes d'échantillonnage. Dans les paragraphes qui suivent, on a recours aux concentrations en poids frais.

Feuillage des épinettes

Les concentrations initiales des deux solutions d'insecticide (DAc et DFAr) du feuillage des épinettes étaient respectivement de 23,8 et 30,6 µg/g. Pour la solution DFAr, il existe une corrélation entre l'augmentation de la teneur en cette substance dans le feuillage des arbres et la densité et le taux de dépôt de ces gouttelettes sur les cartes Kromekote et les plaques en verre (tableau 2), ce qui confirme les observations antérieures de Sundaram et Sundaram (1982) selon lesquelles les solutions à base de fuel-oil (diluant) faiblement volatile favorisaient les dépôts d'insecticide sur le feuillage des arbres.

D'après les concentrations de diflubenzuron relevées dans le feuillage des arbres (tableau 3), ce produit chimique se décompose rapidement après la pulvérisation (figure 3). La vitesse d'évaporation différait peu d'une solution à l'autre. À compter de la 7e journée suivant l'essai de pulvérisation, les concentrations des deux solutions ont diminué

lentement et progressivement. Toutefois, la teneur en DFAr a diminué plus lentement que la teneur en DAc ($T_{\frac{1}{2}}$ de 9,3 jours pour la solution DFAr par rapport à 12,8 jours pour la solution DAc), ce qui a été confirmé le 45e jour de l'essai où l'on a mesuré 0,8 µg/g de DAc et 3,9 µg/g de DFAr (tableau 6 et figure 3). D'après les concentrations mesurables des deux solutions relevées le 45e jour de l'essai, le diflubenzuron a tendance à persister dans les aiguilles des conifères. On a aussi déterminé que les concentrations de ce produit chimique persistent pendant une période assez prolongée dans les plantes aquatiques (Booth et Ferrell, 1977), dans les graminées (Schaefer et Dupras, 1977) et dans le feuillage des cotonniers (Bull et Ivie, 1978; Mansager et collab., 1979).

La déperdition du diflubenzuron dans les échantillons de feuillage, de litière et de sol suivait un profil exponentiel de décomposition, représenté par les équations 1 à 5 suivantes:

$$Y = A + B\,e^{-Ct} \qquad (1)$$

$$\log (Y - A) = \log B - (C/2{,}303)\,t \qquad (2)$$

$$Y = A + B \text{ (où } t = 0) \qquad (3)$$

$$Y = A \text{ (où } t = \infty) \qquad (4)$$

Pour les deux solutions, on a eu recours à l'analyse de régression non linéaire des données présentées aux tableaux 3, 4 et 5 afin de quantifier les trois constantes A, B et C (tableau 6). La demi-vie ($T_{\frac{1}{2}}$, à savoir la période nécessaire pour que "B" passe à la moitié de sa valeur initiale) de la décomposition exponentielle a été calculée au moyen de l'équation suivante:

$$T_{\frac{1}{2}} = (2{,}303 \log 2)/C \qquad (5)$$

Dans les équations ci-dessus, la constante "A" représente le pourcentage d'ingrédient actif qui ne s'est pas décomposé pendant une période prolongée; "B", le pourcentage d'ingrédient actif décomposé; et "C", la vitesse de décomposition. La constante "C" donne la vitesse à laquelle les concentrations de diflubenzuron du feuillage ont diminué; par conséquent, plus la valeur de C est élevée, plus la décomposition a été rapide. D'après les données, la vitesse de décomposition de l'ingrédient actif était plus élevée pour la solution DAc (tableau 6) que pour la solution DFAr. En fait, ce phénomène est nettement mis en évidence par les valeurs $T_{\frac{1}{2}}$, ce qui révèle également l'influence des additifs sur la vitesse de décomposition de l'ingrédient actif dans les aiguilles de conifères.

Au départ, la décomposition rapide du diflubenzuron était probablement due à divers facteurs physiques (paramètres climatiques comme le degré d'ensoleillement, l'humidité, la température, la pluie et le vent) plutôt qu'à des facteurs métaboliques, comme cela avait été observé dans le cas d'autres insecticides utilisés dans les forêts (fénitrothion) (Sundaram, 1984). Au cours des essais sur le terrain, les effets combinés de tous les facteurs climatiques auraient fortement favorisé la décomposition du diflubenzuron sur les surfaces des dispositifs d'échantillonnage. Les résidus ont peut-être été absorbés progressivement par les terpénoïdes lipophiles polaires du feuillage et se seraient décomposés plus lentement (figure 3) sous l'effet de phénomènes chimiques, biologiques ou physiques, comme cela a été observé pour l'insecticide aminocarbe (Sundaram et Szeto, 1984).

Litière

Le tableau 4 donne les concentrations de diflubenzuron mesurées dans les échantillons de litière après la pulvérisation des deux solutions. Les concentrations maximales (poids frais) variaient de 3,08 µg/g (DAc) à 4,6 µg/g (DFAr). Une étroite corrélation a été établie entre ces valeurs et les concentrations mesurées au niveau du sol (tableau 2). Le produit chimique s'est décomposé rapidement et, au bout de sept jours, les concentrations initiales de diflubenzuron ont diminué de plus de 50 % dans les deux types d'échantillon. À compter de ce moment, la décomposition a été lente et curvilinéaire (figure 3) et des concentrations décelables de cette substance ont persisté jusqu'au 45e jour (DFAr), sans doute en raison de son adsorption sur la matrice lipophile. Cependant, d'après les calculs, le produit chimique devrait être entièrement décomposé au bout de 65 jours suivant sa pulvérisation. Selon le modèle de décomposition du diflubenzuron (figure 3), celui-ci ne persiste pas pendant de longues périodes dans la litière.

Dans la litière (tableau 6), la demi-vie du diflubenzuron de la solution DAc calculée au moyen des équations de régression est légèrement plus longue (8,36 jours, poids frais) que celle du diflubenzuron de la solution DFAr (7,34 jours, poids frais). Toutefois, l'écart entre ces deux valeurs est négligeable.

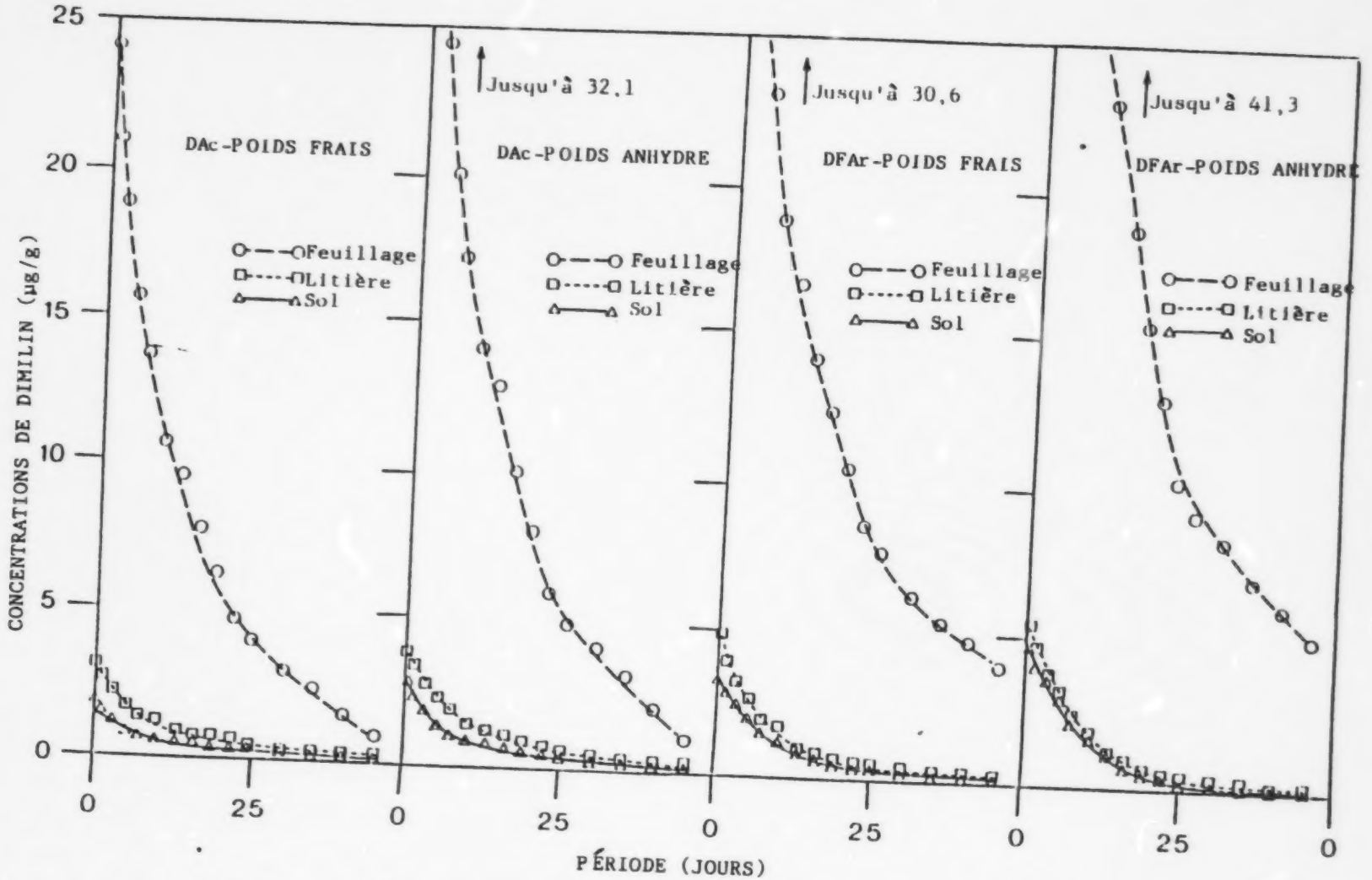


FIGURE 3. DÉCOMPOSITION EXPONENTIELLE DU DIFLUBENZURON DANS LES ÉCHANTILLONS DE FEUILLAGE, DE LITIÈRE ET DE SOL

Tableau 6. Décomposition des solutions de diflubenzuron dans les échantillons de feuillage, de litière et de sol après pulvérisation de 90 g d'ingrédient actif dans 18,0 L/ha, et coefficients de régression A, B et C de la décomposition exponentielle (Équation: $Y = A + B\,e^{-Ct}$)

Préparation	Poids frais ou poids anhydre	Type d'échantillon	A (% d'ingrédient actif non décomposée)	B (% d'ingrédient actif décomposée)	C (constante de la vitesse de décomposition)	$T_{\frac{1}{2}}$ (j.) (période nécessaire à la décomposition de 50 % de B)	R^2 (%) (coefficient de dosage)
DAc	Poids frais	Feuillage	0,8	99,2	0,0746	9,30	98,6
		Litière	0,0	100,0	0,0829	8,36	98,8
		Sol	0,0	100,0	0,0926	7,49	98,5
	Poids anhydre	Feuillage	1,6	98,4	0,0806	8,60	97,4
		Litière	0,0	100,0	0,0827	8,38	99,3
		Sol	0,0	100,0	0,1002	6,92	98,6
DFAr	Poids frais	Feuillage	4,9	95,1	0,0544	12,80	99,4
		Litière	1,1	98,9	0,0944	7,34	98,8
		Sol	0,0	100,0	0,1064	6,52	98,2
	Poids anhydre	Feuillage	6,8	93,2	0,0599	11,60	99,0
		Litière	1,5	98,5	0,0986	7,03	99,0
		Sol	0,0	100,0	0,1089	6,37	97,5

Sol

Le tableau 5 donne les concentrations de diflubenzuron mesurés dans les échantillons de sol à divers intervalles. Les teneurs initiales en DAc et en DFAr étaient respectivement de 1,87 µg/g et 3,20 µg/g, ce qui était en étroite corrélation avec les dépôts mesurées au niveau du sol (tableau 2). En règle générale, les concentrations mesurées dans les échantillons de sol étaient faibles par rapport à celles des échantillons de litière (tableau 4) et le diflubenzuron s'est décomposé assez rapidement dans le sol. Au bout de sept jours suivant la pulvérisation, les concentrations initiales des deux solutions avaient diminué de plus de 50 % et, au bout de 35 jours, il ne persistait aucune concentration décelable.

Les données publiées au sujet de la persistance du diflubenzuron dans le sol sont tirées d'études menées en laboratoire et sont, dans une certaine mesure, contradictoires. Metcalf et collab. (1975), Booth et Ferrell (1977), Bull et Ivie (1978) et Mansager et collab. (1979) ont observé que le diflubenzuron était modérément stable dans le sol et, qu'au bout d'un certain temps, il se décomposait lentement. Toutefois, Nimmo et collab. (1974) ont signalé que ce produit chimique se décomposait rapidement dans les sols agricoles et les sédiments (hydrosol). Ils ont aussi démontré que la décomposition de cette substance était fonction de la grosseur de ses particules. D'après Chapman et collab. (1985), entre 2 et 12 % environ des concentrations de diflubenzuron persistaient dans le sol au bout de 12 semaines suivant l'épandage. Hartley et Kidd (1983) estiment que la demi-vie du produit chimique dans le sol est fonction du type de sol, de son degré d'humidité et de sa teneur en matières organiques. Schaefer et Dupras (1977) ont mesuré une concentration maximale de 0,7 ppm de diflubenzuron dans le sol suivant l'épandage aérien de cette substance (43 g/ha d'ingrédient actif). Qu'il soit sous forme liquide ou granulaire, le produit n'a pas persisté pendant une longue période.

Dans la présente étude, qui a été effectuée dans une forêt, la $T_{\frac{1}{2}}$ du diflubenzuron dans les échantillons de sol a varié de 6,52 à 7,49 jours (tableau 5), selon le type de solution pulvérisée. Cependant, l'écart entre les deux valeurs n'est pas significatif. C'est pourquoi il est impossible de déterminer le potentiel de cristallisation de l'ingrédient actif de la solution d'acétone pendant la chute des gouttelettes, avant que celles-ci ne se déposent sur le sol, ni l'influence ultérieure de la taille des particules sur la vitesse de décomposition, particulièrement si l'on tient compte du fait que l'étude a été effectuée dans un écosystème forestier où toute une multitude de facteurs peuvent influer sur les résultats des études. À cette étape, il importe de signaler que, compte tenu des concentrations initiales mesurées dans les échantillons de sol (1,87 et 3,80 µg/g) (tableau 5), les valeurs de $T_{\frac{1}{2}}$ sont relativement faibles. Comme l'ont mentionné Mian et Mulla (1982), les microbes du sol même et divers autres facteurs physico-chimiques peuvent favoriser la décomposition du diflubenzuron dans le sol des forêts.

CONCLUSIONS

D'après les résultats des essais de pulvérisation (simulation de l'épandage aérien) menés dans le cadre de la présente étude, environ 43 % de la solution à base d'acétone (DAc) et 72 % de la solution à base de fuel-oil–Arotex (DFAr) se sont déposés sur le sol de la forêt. La densité et la grosseur des gouttelettes variaient aussi considérablement d'une solution à l'autre. En général, les gouttelettes de la solution à base de fuel-oil–Arotex étaient plus grosses et plus denses que celles de la solution à base d'acétone. Les concentrations initiales (poids frais) variaient de 23,8 (DAc) à 30,6 (DFAr) µg/g dans les échantillons de feuillage, de 3,08 (DAc) à 4,60 (DFAr) µg/g dans les échantillons de litière et de 1,87 (DAc) à 3,20 (DFAr) µg/g dans les échantillons de sol. La demi-vie du produit chimique dans ces échantillons variait aussi en fonction du type de substrat et des solutions employées. Elle était généralement plus longue dans le feuillage que dans la litière et le sol, et variait de 9,3 jours (poids frais) (DAc) à 12,8 jours (DFAr) dans les échantillons de feuillage, de 8,36 jours (DAc) à 7,34 jours (DFAr) dans les échantillons de litière et de 7,49 jours (DAc) à 6,52 jours (DFAr) dans les échantillons de sol. En raison du dosage et de la vitesse de pulvérisation assez élevés (90 g d'ingrédient actif dans 18 L/ha) ainsi que la technique de vaporisation (gicleur à disque pivotant) employée, les dépôts et les concentrations de diflubenzuron étaient beaucoup plus élevés que les dépôts et les concentrations que l'on observe habituellement ($\leq$1 ppm) pour les produits chimiques pulvérisés (épandage aérien) à un dosage et à une vitesse de 40 à 70 g d'ingrédient actif dans 1,5 à 5 L/ha (Schaefer et Dupras, 1977; Sundaram et Szeto, 1984; Sundaram et Nott, 1985). En conséquence, les concentrations initiales mesurées dans

les divers substrats, la demi-vie, la persistance et autres paramètres auraient été beaucoup moins marqués si les solutions de diflubenzuron avaient été pulvérisées (épandage aérien) au moyen de la méthode à très bas volume.

REMERCIEMENTS

Bon nombre de personnes ont aidé l'auteur à réaliser cette étude. L'auteur tient à remercier M. G. Eades, qui a généreusement permis l'utilisation de sa ferme forestière, située près de Shawville, au Québec, M. W.W. Hopewell, qui lui a prêté avec enthousiasme le pulvérisateur qu'il avait mis au point, et M. W. Haliburton qui l'a aidé à déterminer les facteurs de dispersion et les caractéristiques des gouttelettes. Messieurs P.E. LeCompte, G. Lafrance, Y. Volpe et M. Bryan ont, par leur compétence, leur dévouement et leur persévérance, considérablement facilité la tâche de l'auteur. La société Thompson-Hayward Chemical Co., de Kansas City (KS), a fourni les échantillons de diflubenzuron de qualité technique et analytique employés au cours de l'étude.

BIBLIOGRAPHIE

AOAC. 1955. Official methods of analysis, 8th ed. Assoc. Official Anal. Chem., Washington, D.C. 1008 p.

Apperson, C.S.; Schaefer, C.H.; Colewell, A.E.; Werner, G.H.; Anderson, N.L.; Dupras, E.F., Jr.; Longanecker, D.R. 1978. Effects of diflubenzuron on *Chaoborus astictopus* and nontarget organism and persistence of diflubenzuron in lentic habitats. J. Econ. Entomol. 71:521-527.

Atkinson, H.J.; Giles, G.R.; MacLean, A.J.; Wright, J.R. 1958. Chemical methods of soil analysis, Contrib. No. 169, Rev. Agric. Canada, Chem. Div., Soil Serv., Ottawa. 90 p.

Booth, G.M.; Ferrell, D. 1977. Degradation of Dimilin® by aquatic foodwebs. Pages 221-243 *In* Khan, M.A.Q., ed., Pesticides in Aquatic Environments. Plenum Press, New York, N.Y.

Bull, D.L.; Ivie, G.W. 1978. Fate of diflubenzuron in cotton, soil and rotational crops. J. Agric. Food Chem. 26:515-520.

Chapman, R.A.; Tu, C.M.; Harris, C.R.; Harris, C. 1985. Persistence of diflubenzuron and BAY SIR® 8514 in natural and sterile sandy loam and organic soils. J. Environ. Sci. Health B20:489-497.

Deul, D.H.; De Jong, B.J.; Kortenbach J.A.M. 1978. Inhibition of chitin synthesis by two 1-(2,6-disubstituted benzoyl)-3-phenylurea insecticides. Pestic. Biochem. Physiol. 8:98-105.

Duphar. 1985. Dimilin: an insecticide Interfering with Chitin Deposition. Tech. Inform., 9th ed., Duphar B.V., Weesp, Holland 36 p.

Fogal, W.H. 1977. Effect of a phenylbenzoylurea [1-(4-chlorophenyl)-3-(2,6-difluorobenzoyl) urea] on *Diprion similis* (Hymenoptera: Diprionidae). Can. Entomol. 109:981-986.

Granett, J.; Dunbar, D.M. 1975. TH 60-40®: laboratory and field trials for control of gypsy moths. J. Econ. Entomol. 68:99-102.

Haliburton, W.; Hopewell, W.W.; Yule, W.N. 1975. Deposit assessment, chemical insecticides. Pages 59-67 *In* Prebble, M.L., ed., Aerial Control of Forest Insects in Canada. Inform. Canada Publication, Ottawa. 329 p.

Hard, J.S.; Ward, H.D.; Ilnytzky, K. 1978. Control of Douglas-fir tussock moth by aerially applied Dimilin (TH 60-40). USDA For. Serv. Res. Paper PSW-130. 6 p.

Hartley, D.; Kidd, H. 1983. The agrochemicals handbook. Royal Soc. Chem., The University, Nottingham, England.

Hopewell, W.W. 1974. Evaluation of commercial preparation of *Bacillus thuringiensis* with and without chitinase against spruce budworm. Environ. Can., Can. For. Serv., Chem. Cont. Res. Inst. Inf. Rep. CC-X-59, Sect B. 154 p.

Lawrence, J.F.; Sundaram, K.M.S. 1976. Gas-liquid chromatographic analysis of N-(4-chlorophenyl-N'-2,6-diflurobenzoyl) urea insecticide after chemical derivatization. J. Assoc. Official Anal. Chem. 59:938-941.

Mass, W.; van Hes, R.; Grosscurt, A.C.; Deul, D.H. 1980. Benzoylphenyl urea insecticides. Pages. 423-470, *In* Wegler, R., ed., Chemie der Pflanzenschutz und Schadlingsbekampfung-smittel, vol. 6. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg and New York, N.Y.

Mansager, E.R.; Still, G.G.; Frear, D.S. 1979. Fate of [^{14}C]-diflubenzuron on cotton and in soil. Pestic. Biochem. Physiol. 12:172-182.

Metcalf, R.L.; Lu, P-Y.; Bowlus, S. 1975. Degradation and environmental fate of 1-(2,6-diflurobenzoyl)-3-(4-chlorophenyl) urea. J. Agric. Food Chem. 23:359-364.

Mian, L.S.; Mulla, M.S. 1982. Biological and environmental dynamics of insect growth regulators (IGRs) as used against Diptera of

public health importance. Pages 27-112 *in* Gunter, F.A. and Gunther, J.D., eds., Residue Reviews, vol. 84. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg and New York.

Mulder, R.; Gijswitjt, M.J. 1973. The laboratory evaluation of two promising new insecticides which interfere with cuticle deposition. Pestic. Sci. 4:737-745.

Nimmo, W.B.; de Wilde, P.C.; Verloopp, A. 1984. The degradation of diflubenzuron and its chief metabolites in soils: Part I: Hydrolytic cleavage of diflubenzuron. Pestic. Sci. 15:574-585.

Post, L.C.; de Jong, B.J.; Vincent, W.R. 1974. 1-(2,6-disubstituted benzoyl)-3-phenylurea insecticides: Inhibitors of chitin synthesis. Pestic. Biochem. Physiol. 4:473-483.

Rabenort, B.; de Wilde, P.C.; de Boer, F.G.; Korver, P.K.; DiPrima, S.J.; Cannizzaro, R.D. 1978. Diflubenzuron. Pages 57-72 *in* Zweig, G. and Sherma, J., eds., Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators, vol. 10. Academic Press, New York, N.Y.

Randall, A.P. 1980. A simple device for collecting aerial spray deposits from calibration trials and spray operations. Environ. Can., Can. For. Serv., Bimonthly Res. Notes 36(5):23.

Raske, A.G.; Retnakaran, A.; Hudak, R.J.; Lim, K.P. 1986. The experimental spray program against the hemlock looper in Newfoundland in 1985. Pages 79-88 *in* Taylor, R.G., ed., Rep. of the XIII Ann. For. Pest Control Forum. Can. For. Serv., Ottawa.

Rayner, A.C.; Haliburton, W. 1955. A rotary device for producing a stream of uniform drops. Rev. Sci. Instrum. 26:1124-1127.

Retnakaran, A.; Grant, G.G. 1985. Control of the oak-leaf shredder, *Crœsia semipurpurana* (Kearfott) (Lepidoptera: Tortricidae), by aerial application of diflubenzuron. Can. Entomol. 117:363-369.

Retnakaran, A.; Granett, J.; Ennis, T. 1985. Insect Growth Regulators. Pages 529-601 *in* Kerkut, G.A. and Gilbert, L.I., eds., Comprehensive Insect Physiology, Biochemistry and Pharmacology. Pergamon Press, Oxford, England.

Retnakaran, A.; Smith, L.; Tomkins, W.; Granett, J. 1979. Control of forest tent caterpillar, *Malacosoma disstria* (Lepidoptera: Lasiocampidae), with Dimilin. Can. Entomol. 111:841-846.

Schaefer, C.H.; Dupras, E.F., Jr. 1976. Factors affecting the stability of Dimilin in water and the persistence of Dimilin in field waters. J. Agric. Food Chem. 24:733-779.

Schaefer, C.H.; Dupras, E.F., Jr. 1977. Residues of diflubenzuron [1-(4-chlorophenyl)-3-(2,6-difluorobenzoyl) urea] in pasture, soil, vegetation and water following aerial applications. J. Agric. Food Chem. 25:1026-1030.

Sundaram, K.M.S. 1984. Fenitrothion residues in some forestry samples from a plantation forest following experimental spray application for five consecutive years. Environ. Can., Can. For. Serv., For. Pest Manage. Inst., Inf. Rep. FPM-X-66. 16 p.

Sundaram, K.M.S.; Sundaram, A. 1981. Effect of additives on the persistence of aminocarb in conifer foliage. Environ. Can., Can. For. Serv. Res. Notes 1(3):18-21.

Sundaram, K.M.S.; Sundaram, A. 1982. Influence of formulation on droplet size, deposit concentration and persistence of fenitrothion in conifers following a simulated aerial application. Environ. Can., Can. For. Serv. Res. Notes 2(1):2-5.

Sundaram K.M.S.; Szeto, S.Y. 1984. Persistence of aminocarb in balsam fir foliage, forest litter and soil after aerial application of three formulations. J. Agric. Food Chem. 32:1138-1141.

Sundaram, K.M.S.; Nott, R. 1985. Mexacarbate residues in selected components of a conifer forest following aerial applications of oil-based and aqueous spray formulations. J. Environ. Sci. Health B20:425-444.

Verloop, A.; Ferrell, C.F. 1977. Benzoylphenyl ureas — A new group of larvicides interfering with chitin deposition. Pages 237-270 *in* Plimmer, J.R., ed., Pesticide Chemistry in the 20th Century. ACS Symp. Series, No. 37, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C.

Worthing, C.R.; Walker, S.B. 1983. The pesticide manual, 7th ed. The British Crop Protection Council, Croydon, England. 693 p.